



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DE
EFLUENTES PETROQUÍMICOS COM TRATAMENTOS
SEQUENCIAIS E SIMULTÂNEOS DE OZONIZAÇÃO E
ADSORÇÃO.**

FERNANDA BATISTA DE SOUZA

FLORIANÓPOLIS
FEVEREIRO 2009

FERNANDA BATISTA DE SOUZA

**Remoção de Compostos Fenólicos de Efluentes Petroquímicos com Tratamentos
Sequenciais e Simultâneos de Ozonização e Adsorção.**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Florianópolis – Santa Catarina
Fevereiro/2009

**Remoção de Compostos Fenólicos de Efluentes Petroquímicos com
Tratamentos Sequenciais e Simultâneos de Ozonização e
Adsorção.**

Por

Fernanda Batista de Souza

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli U. de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza (Orientadora)

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza (Co-orientador)

Prof. Dr. Adriano da Silva – membro externo

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

**Florianópolis,
13 Fevereiro de 2009.**

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é resultante do esforço conjunto de muitas pessoas, a elas meus agradecimentos:

A Deus, razão de todo meu esforço e dedicação.

Aos meus orientadores Prof^ª. Dr^a Selene M. A. Guelli Ulson de Souza e Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, pela oportunidade e por acreditarem no meu trabalho. Muito Obrigada!

Ao professor Maurício Luiz Sens, pela atenção e pelo empréstimo do gerador de ozônio.

À ANP/PRH 09, na pessoa do Prof. Dr. Clóvis R. Maliska, coordenador do PRH 09, e do Pesquisador Visitante, Axel Dihlmann, pelo apoio e financiamento do presente trabalho.

À Empresa CARBOMAFRA, por fornecer o carvão ativado estudado.

Aos professores componentes da banca, pela disposição para a avaliação deste trabalho e pelas valiosas observações e sugestões.

À pesquisadora Dr^a Heloísa de Lima Brandão, por todos os conceitos transmitidos e por ser um grande exemplo de pesquisadora e de cidadã.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, na pessoa de seu coordenador, secretário, professores e demais funcionários.

À minha Família, por todo amor recebido a cada chegada.

Aos amigos Andressa, Franciele e Alessandro, pelo incentivo e pela acolhida; Gheise, Cristiane, Adriana, Fernanda e Suzy, por tornarem os momentos de trabalho mais divertidos; Karin, pela ajuda na construção do sistema de ozonização e por sua paciência, muito obrigada; Karina, Marcus Vinícius, Aparecida e Ivelã, por serem meu sustento nos momentos mais difíceis; a todos vocês, com muito carinho, Obrigada!

*Aos meus pais Vera Lúcia e Osmar,
pelo incentivo, dedicação e exemplo
em todos os momentos da minha vida.*

"A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável."

Galileu Galilei

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA	xiv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo Geral	22
2.2 Objetivos Específicos	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 Efluentes Líquidos na Indústria Petroquímica	24
3.2 Legislação Ambiental	25
3.3 Ozonização	26
3.3.1 Propriedades Químicas do Ozônio	26
3.3.2 Mecanismos de Reação do Ozônio Dissolvido em Água	27
3.3.2.1 Reação do Ozônio por Via Direta ou Molecular	29
3.3.2.2 Reação do Ozônio por Via Indireta ou Radicalar	31
3.3.3 Geração, Estabilidade e Transferência do Ozônio na Água	32
3.3.4 Ozônio no Tratamento de Efluentes	34
3.3.4.1 Utilização de Ozônio na Remoção de Fenóis	36
3.3.5 Toxicidade do Ozônio	37
3.4 Adsorção	38
3.4.1 Isotermas de Adsorção	39
3.4.2 Cinética de Adsorção	43
3.4.3 Adsorção em Leito Fixo	47

3.4.4	Adsorventes	49
3.4.4.1	Carvão Ativado	50
3.5	Ozonização e Adsorção	52
4	PARTE EXPERIMENTAL	55
4.1	Proposta de Tratamentos	55
4.2	Materiais	55
4.2.1	Reagentes e Soluções	55
4.2.2	Adsorvente	56
4.3	Métodos	57
4.3.1	Geração de Ozônio	57
4.3.2	Sistema de Ozonização	58
4.3.3	Ensaio de Ozonização – Tratamento 1	63
4.3.3.1	Experimentos em Batelada	63
4.3.3.2	Experimentos em Sistema Contínuo	63
4.3.3.3	Determinação do Coeficiente de Transferência de Massa (K_{La})	65
4.3.4	Preparação do Adsorvente	67
4.3.5	Caracterização do Adsorvente	67
4.3.6	Ensaio de Adsorção – Tratamento 2	69
4.3.6.1	Determinação das Condições Experimentais de Adsorção	69
4.3.6.2	Experimentos Cinéticos	69
4.3.6.3	Experimentos de Equilíbrio	70
4.3.6.4	Experimentos em Coluna	71
4.3.7	Tratamentos Sequenciais (Pré-Ozonização e Pós-Adsorção) – Tratamento 3	73
4.3.8	Tratamentos Simultâneos (Ozonização e Adsorção) – Tratamento 4	75
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
5.1	Eficiência de Transferência de Massa	77
5.2	Tratamento 1	78
5.2.1	Ozonização em Batelada	78
5.2.2	Ozonização em Sistema Contínuo.....	83
5.2.3	Determinação do Coeficiente de Transferência de Massa (K_{La})	85
5.3	Caracterização do Adsorvente	88
5.4	Tratamento 2	93

5.4.1	Testes Preliminares	93
5.4.2	Estudo Cinético	95
5.4.3	Estudo de Equilíbrio	97
5.4.4	Adsorção de Fenol em Leito Fixo	100
5.5	Tratamento 3	103
5.6	Tratamento 4	109
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	115
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
 ANEXOS		 127
Anexo I		127
Anexo II		129
Anexo III		131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Processos de tratamento de efluentes líquidos	25
Tabela 2:	Potenciais de oxidação de compostos oxidantes	27
Tabela 3:	Fator de separação e tipo de isoterma	42
Tabela 4:	Reagentes e marcas utilizados no trabalho	56
Tabela 5:	Descrição do adsorvente utilizado	57
Tabela 6:	Características do processo de ozonização em sistema contínuo	64
Tabela 7:	Características dos ensaios de adsorção em coluna	73
Tabela 8:	Dados de eficiência de transferência de massa	77
Tabela 9:	Caracterização química do material adsorvente	88
Tabela 10:	Quantificação da análise química do carvão ativado utilizando MEV	89
Tabela 11:	Valores da área superficial, volume e tamanho do poro do adsorvente	93
Tabela 12:	Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos	96
Tabela 13:	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para o efluente sintético	98
Tabela 14:	Parâmetros de adsorção em leito fixo	102
Tabela 15:	Concentração de fenol e DQO residuais dos efluentes pré-ozonizados	103
Tabela 16:	Remoção de Fenol e DQO para os processos aplicados no Tratamento 3	108
Tabela 17:	Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para efluentes ozonizados	110
Tabela 18:	Resumo dos resultados dos processos estudados em sistema contínuo	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Disponibilidade de água no Planeta	19
Figura 2:	Possíveis formas da estrutura molecular do ozônio	27
Figura 3:	Reações entre o ozônio e compostos orgânicos na água	28
Figura 4:	Cicloadição do ozônio em compostos insaturados Doré, 1989 (In: LÓPEZ, 2004)	29
Figura 5:	Substituição eletrofílica em um carbono aromático Decoret <i>et al.</i> , 1984 (In: LÓPEZ, 2004)	30
Figura 6:	Esquema de ozonização de uma base de Schiff em solvente inerte Bailey, 1982 (In: LÓPEZ, 2004)	30
Figura 7:	Tolerância do ser humano ao ozônio (In: DI BERNARDO, 1993)..	38
Figura 8:	Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer <i>et al.</i> (1938)	40
Figura 9:	Curva de <i>Breakthrough</i> (In: RAMALHO, 1983)	48
Figura 10:	Gerador de Ozônio	58
Figura 11:	(a) Coluna de transferência de ozônio, b) Difusores porosos	59
Figura 12:	Rotâmetro para gás	59
Figura 13:	Cilindro de Oxigênio	60
Figura 14:	Sistema de ozonização em batelada	61
Figura 15:	Sistema de medida de concentrações de ozônio na fase gasosa, (a) no início e (b) no final do processo	62
Figura 16:	Sistema de ozonização em sistema contínuo	64
Figura 17:	Sistema de adsorção em leito fixo	74
Figura 18:	Sistema dos processos simultâneos de ozonização e adsorção	76
Figura 19:	Remoção de Fenol em diferentes pHs ($[\text{fenol}]_{\text{inicial}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$)	78
Figura 20:	Ajuste cinético de primeira ordem ($\ln[F] = \ln[F_0] - kt$) na degradação de fenol em diferentes pHs	79
Figura 21:	Variação do pH em função do tempo nos processos de ozonização estudados	80
Figura 22:	Variação da DQO em função do tempo nos processos de ozonização estudados	81
Figura 23:	Variação da DQO teórica e DQO experimental em função do	

	tempo para experimento em batelada, (a) em pH 2, (b) em pH 7 e (c) em pH 10	82
Figura 24:	Variação de C/C_0 e DQO com tempo de ozonização	84
Figura 25:	Variação da DQO teórica e DQO experimental em função do tempo para experimento em sistema contínuo de ozonização	85
Figura 26:	Variação da concentração de ozônio no meio aquoso em função do tempo, (a) em pH 2, (b) em pH 7 e (c) em pH 10	86
Figura 27:	Análise qualitativa das amostras de adsorvente do carvão virgem ..	89
Figura 28:	Análises de imagem do carvão ativado antes do processo de adsorção utilizando MEV, (a) ampliação de 30 vezes, (b) ampliação de 250 vezes e (c) ampliação de 1000 vezes	90
Figura 29:	Análises de imagem do carvão ativado virgem com ampliação de 1000 vezes	91
Figura 30:	Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K para os Carvões Ativados	92
Figura 31:	Remoção de fenol <i>versus</i> quantidade de massa necessária (Sem ajuste de pH, $[Fenol]_{inicial} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$)	94
Figura 32:	Influência do pH na adsorção de Fenol em carvão ativo ($m_{carvão}=0,3 \text{ g}$, e $[Fenol]_{inicial}= 50\text{mg.L}^{-1}$)	94
Figura 33:	Cinética de adsorção $m_{carvão} = 0,3 \text{ g}$, pH = 5, $[Fenol]_{inicial} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$).....	95
Figura 34:	Isoterma de adsorção do efluente sintético ($m_{carvão} = 0,3 \text{ g}$, pH=5) ..	97
Figura 35:	Variação da concentração inicial em função da concentração de equilíbrio de fenol de efluentes sintético ozonizados	99
Figura 36:	Isoterma de adsorção do efluente sintético ozonizado	99
Figure 37:	Mecanismo da ozonólise do Fenol (In: HSU <i>et al.</i> , 2007)	100
Figura 38:	Curva de <i>Breakthrough</i> (ruptura)	101
Figura 39:	Variação da DQO em função do tempo em coluna de leito fixo	102
Figura 40:	Variação da concentração de fenol em função do tempo de efluentes pós-tratados por adsorção e pré-tratados com ozônio por (a) 3 min, (b) 6 min e (c) 9 min	104
Figura 41:	Variação da DQO em função do tempo de efluentes pós-tratados por adsorção e pré-tratados com ozônio por (a) 3 min, (b) 6 min e	

	(c) 9 min	106
Figura 42:	Variação de C/C_0 em função do tempo obtida utilizando processos combinados de ozonização e adsorção	109
Figura 43:	Variação da DQO em função do tempo obtida utilizando processos combinados de ozonização e adsorção	112
Figura 44:	Variação de C/C_0 em função do tempo obtida utilizando os processos combinados de ozonização e adsorção e individuais de ozonização e adsorção em leito fixo	113

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

Å	Angstroms	
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	
AC	Ácidos Carboxílicos	
b	Parâmetro Característico para cada Sistema.	
BET	Brunauer, Emmet e Teller	
C₀	Concentração Inicial	(mg.L ⁻¹)
C_e	Concentração de Equilíbrio do Solute na Fase Fluida	(mg.L ⁻¹)
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo	
C_L	Concentração de ozônio na solução	(mg.L ⁻¹)
C_{L0}	Concentração de ozônio inicial	(mg.L ⁻¹)
C_L^{sat}	Concentração de saturação do ozônio no líquido	(mg.L ⁻¹)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente	
C_{ref}	Qualquer Concentração de Equilíbrio da Fase Líquida	
DNN	Rede Neural Dinâmica	
DQO	Demanda Química de Oxigênio	(mgO ₂ .L ⁻¹)
E	Eficiência de transferência de ozônio para a água	(%)
EDAX	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X	
EPA	Agência de Proteção Ambiental	
EUA	Estados Unidos da América	
F	Fenóis	
GAT	Grupos Ácidos Totais	
GBT	Grupos Básicos Totais	
h	Velocidade de Adsorção Inicial	(mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)
H₂O₂	Peróxido de Hidrogênio	
k	Constante de Equilíbrio de Adsorção	(L.mg ⁻¹)
k_f	Constante de Equilíbrio de Adsorção de Freundlich	(L.mg ⁻¹)
k_{in}	Constante da Velocidade para Difusão dentro da Partícula	(mg.g ⁻¹ .h ^{-1/2})
k_L	Constante de Equilíbrio de Adsorção de Langmuir	(L.mg ⁻¹)

k_1	Constante da Velocidade Pseudo 1ª Ordem	(L.h ⁻¹)
k_2	Constante da Velocidade Pseudo 2ª Ordem	(g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)
K	Kelvin	
K_d	Constante de decomposição do ozônio	(min ⁻¹)
$K_L a$	Coeficiente de Transferência de Massa	(min ⁻¹)
La	Lactonas	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
n	Constante de Freundlich;	
N	Normalidade	
$\cdot OH$	Radicais Hidroxilas	
$[O_3]_{\text{feed-gas}}$	Concentração de ozônio afluente às colunas	(mg.L ⁻¹)
$[O_3]_{\text{off-gas}}$	Concentração de ozônio efluente das colunas	(mg.L ⁻¹)
$[O_3]_{\text{transf}}$	Concentração de ozônio transferida para a água	(mg.L ⁻¹)
pH	Potencial Hidrogeniônico	
pH_{pez}	Ponto de Carga Zero	
PM	Massa Molecular	(g.gmol ⁻¹)
POAs	Processos Oxidativos Avançados	
q_e	Quantidade de Fenol Adsorvida no Equilíbrio	(mg.g ⁻¹)
q_m	Capacidade Máxima de Adsorção	(mg.g ⁻¹)
R^2	Coeficiente de correlação	
R_L	Parâmetro de Equilíbrio Adimensional	
Rpm	Rotação por minuto	(min ⁻¹)
t	Tempo	(min, h)
T	Temperatura	(°C)
V	Volume da Solução	(L)
W	Massa de Adsorvente	(g)

Letra Grega

α	Taxa de Adsorção Inicial	(mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)
β	Extensão da Cobertura da Superfície de Energia de Ativação para Quimissorção	(g.mg ⁻¹)
ρ	Massa específica do sólido	(g.L ⁻¹)
ε	Porosidade	(adimensional)

RESUMO

A contaminação das águas pela indústria petroquímica, que gera contaminantes de alta toxicidade, como os fenóis, desperta interesse em relação ao seu tratamento. O ozônio é uma alternativa para o tratamento de efluentes, mostrando-se eficaz na descontaminação ambiental, reduzindo a DQO e degradando os fenóis. A adsorção também tem se mostrado muito eficiente na remoção de fenóis da água; por isso, a combinação dos processos de ozonização e adsorção, de forma seqüencial e simultânea, pode aumentar ainda mais a eficiência de degradação-remoção do fenol, bem como diminuir custos de tratamento. Este trabalho objetivou investigar a eficiência de remoção de compostos fenólicos presentes em efluentes petroquímicos sintéticos, mediante ao uso de processos combinados de oxidação, utilizando ozônio como agente oxidante, e adsorção com carvão ativado. O sistema de ozonização foi constituído de um gerador de ozônio, uma coluna de transferência de ozônio com difusores porosos, um rotâmetro para gás e cilindro de gás oxigênio; um carvão ativado derivado de cascas de coco foi utilizado como adsorvente. Verificou-se que, em pHs ácidos, o ozônio apresenta maior estabilidade. No processo de ozonização, a degradação de fenol foi mais rápida em meio alcalino (pH=10), onde em 15 min de tratamento 99,7% do fenol foi consumido e a remoção de DQO foi de 87,8% em 30 min. O maior percentual de adsorção de fenol ocorre num período de 4 horas, sendo o modelo cinético de Pseudo 2ª ordem o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Pela curva de *Breakthrough* o tempo de ruptura obtido foi de 19,55 horas, com $q = 61,04 \text{ mg.g}^{-1}$. No tratamento seqüencial pode-se concluir que a combinação que apresenta maior eficiência na degradação-remoção do fenol e DQO é para o efluente em pH 10, pré-tratado com ozônio durante 3 min, seguido do processo de adsorção por 3 horas. A combinação dos processos de ozonização e adsorção de forma simultânea mostrou-se muito eficiente, pois se observou que, para alcançar o limite permitido de concentração de fenol para descarte de efluentes, segundo resolução 397/08 do CONAMA, foram necessárias 17 horas.

Palavras chave: Ozonização; Adsorção; Fenol; Efluentes Petroquímicos

ABSTRACT

The water contamination by the petrochemical pollutants with high toxicity, such as phenols, is a subject of interest of several researchers. The ozone is an alternative for the effluents treatment, being effective in environmental decontamination, reducing the COD and degrading the phenols. The adsorption has also been very efficient in the removal of phenols from water; so the combination of ozonation and adsorption processes of simultaneous and sequential manner, may further increase the efficiency of phenol degradation-removal, and reduce costs of treatment. This study aimed to investigate the efficiency of removal of phenolic compounds in synthetic petrochemical effluent through oxidation processes using ozone as oxidizing agent and adsorption with activated carbon. The ozonation system consisted of an ozone generator, a column for ozone transfer with porous diffusers, a flowmeter for gas and oxygen gas cylinder; an activated carbon derived from coconut shells was used as adsorbent. It was found that at acidic pH, the ozone stability has increased. In the process of ozonation, the degradation of phenol was faster in alkaline ($\text{pH} = 10$), where in 15 minutes of treatment 99.7% of phenol was consumed and the removal of COD was of 87.8% in 30 min. The largest percentage of adsorption of phenol occurs in a time of 4 hours and the kinetic model that best fits the experimental data was the Pseudo 2nd order. The curve of Breakthrough pointed to a time of rupture of 19,55 hours with a $q = 61,04 \text{ mg.g}^{-1}$. In the sequential treatment it can be concluded that the combination shows great efficiency in degradation-removal of phenol and COD in an effluent pH 10 with pre-treated with ozone for 3 min, then followed for a process of adsorption for at least 3 hours. The combination of ozonation and adsorption processes at the same time was very efficient, since it was observed that to achieve the maximum permissible concentration of phenol for disposal of effluents, according to resolution 397/08 CONAMA, it was necessary 17 hours.

Keywords: Ozonation; Adsorption; Phenol; Petrochemicals Effluents

1 INTRODUÇÃO

A água, elemento natural imprescindível à vida, vem rareando em qualidade e quantidade no Planeta. Embora seja um recurso renovável, sua capacidade é finita. A Terra tem 70% de sua superfície recoberta por água e apenas 30% de área continental; por esse motivo, é conhecida como Planeta Água.

Observa-se que a quase totalidade - 97,0% - deste recurso não se encontra em disponibilidade para uso, por se tratar de água salgada. 3,0% correspondem à “água doce”, dos quais 2,3% se encontram nas calotas polares, portanto, indisponível para uso; enquanto os 0,7% restantes correspondem à parcela disponível para consumo humano.

A Figura 1 apresenta a disponibilidade de água no Planeta.

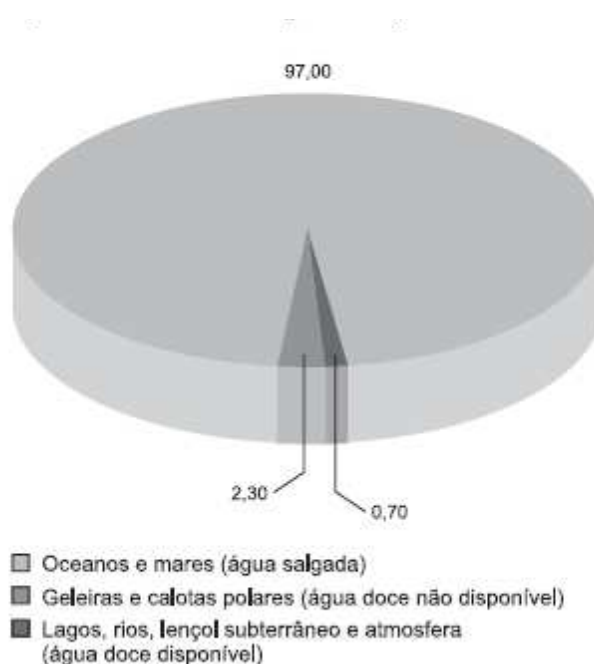


Figura 1: Disponibilidade de água no Planeta.

Ainda considerando o percentual de água doce, constata-se que, do volume total, 77% são águas congeladas; 22% compõem os lençóis subterrâneos e apenas 1% refere-se às águas superficiais (PIMENTEL, 1999).

O alto grau de contaminação das águas, do solo e da atmosfera, aliado à tendência do esgotamento de recursos naturais renováveis, à possibilidade de perdas irreparáveis na biodiversidade e à ocorrência de acidentes ambientais de grandes

proporções, resultam na discussão sobre a possibilidade de sobrevivência do homem e, até mesmo, da vida no Planeta Terra, modificando a crença prévia de que o ambiente teria inesgotável capacidade de absorver impactos e regenerar-se e de fornecer matéria-prima e elementos essenciais à vida indefinidamente.

A indústria do petróleo, que se iniciou há mais de 150 anos atrás com a exploração comercial do primeiro poço, no Texas, EUA em 1859, e com a abertura da primeira refinaria para a produção de querosene dois anos depois, evoluiu para uma atividade industrial de grande porte, com processos altamente sofisticados de prospecção e produção. Apesar de esta indústria preocupar-se com práticas de trabalho seguras, somente nos últimos 20 anos o interesse com a preservação ambiental e o desenvolvimento de tecnologias mais limpas recebeu destaque. Assim, a indústria petroquímica investe atualmente no desenvolvimento de tecnologias de menor impacto ambiental, que sejam, entretanto, compatíveis com a eficiência e produtividade dos processos de produção e também no tratamento de resíduos e efluentes (MUSTAFA, 1998).

Os fenóis são reconhecidos como contaminantes prioritários, ou seja, são substâncias tóxicas, que podem ser introduzidas nas águas dos rios através das emissões de efluentes industriais como os de papel e celulose, refino de petróleo, petroquímica, siderúrgica e plástica. Devido a sua alta volatilidade e solubilidade em água, os fenóis conferem problemas de gosto e odor em águas potáveis, mesmo em concentrações de uma parte por bilhão. Entre os processos que geram efluentes fenólicos, pode-se citar: a coqueificação do carvão, onde os fenóis são os principais contaminantes, podendo ser encontrados em até alguns gramas por litro; o processo de branqueamento da celulose, onde se encontram os clorofenóis; nas indústrias químicas que processam resinas fenólicas e nas indústrias de fabricação de insumos agrícolas (ROSA, 1995). Na indústria petroquímica, podem ser encontrados em diferentes processos industriais como o processamento das diferentes frações do óleo bruto, na fabricação de tintas, resinas e plásticos e ainda em resíduos da conversão do coque.

Dentre os recursos naturais, os recursos hídricos, são os que mais têm sofrido conseqüências com o descarte impróprio de efluentes industriais contendo compostos fenólicos. Sabe-se que o processo de ozonização tem sido amplamente utilizado no tratamento de água potável para a desinfecção, bem como para a remoção de contaminantes indesejados. Estudos recentes mostram que o processo de ozonização é

um método eficaz que permite a degradação de um grande número de compostos orgânicos, tais como os fenóis.

Como o processo de ozonização ainda hoje é um processo de alto custo devido ao grande consumo energético e com o intuito de reduzir ainda mais a quantidade de fenol nos descartes líquidos, as indústrias têm buscado novas tecnologias. Dentre os processos de tratamento para a remoção de compostos fenólicos, encontram-se os processos biológicos, que apresentam a desvantagem de não tolerar altas concentrações de fenol, devido à toxicidade que este apresenta sobre os microrganismos. A adsorção, processo de tratamento largamente usado na remoção de compostos fenólicos, é considerada um processo muito atrativo, considerando a elevada eficiência quando se trata da remoção deste composto (TANCREDI *et al.*, 2004).

Com o intuito de promover um método eficaz e de custo reduzido de tratamento de efluentes contaminados por compostos fenólicos, neste trabalho é apresentada uma metodologia acoplando dois processos de tratamento: ozonização e adsorção, de forma seqüencial, realizando um pré-tratamento com ozônio e pós-tratamento com adsorção, e de forma simultânea, promovendo uma sinergia no tratamento. Também foram estudados os processos de forma individual para efeito de comparação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal do presente trabalho é avaliar a eficiência de remoção de compostos fenólicos presentes em efluentes petroquímicos sintéticos, mediante à utilização isolada e seqüencial de processos de oxidação, utilizando ozônio como agente oxidante e adsorção com carvão ativado.

Procura-se com isso contribuir para que se estabeleça um processo de tratamento mais efetivo utilizando os dois processos individuais, seqüenciais e simultâneos, de forma que seja capaz de oferecer água dentro dos padrões de qualidade exigidos pela legislação.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a transferência de ozônio para a água destilada em diferentes pHs;
- Avaliar a remoção de fenol por ozonização em diferentes pHs;
- Avaliar a remoção de DQO em diferentes pHs;
- Estudar cinéticas de adsorção do carvão ativo utilizando efluente sintético e efluente ozonizado;
- Construir isotermas de adsorção em batelada para efluente sintético e efluente ozonizado;
- Caracterizar o adsorvente utilizado através da análise de imagem (MEV), composição química e determinar a porosidade do material adsorvente;
- Estudar a adsorção em sistema contínuo (coluna de adsorção), obtendo curva de ruptura;
- Estudar o pré-tratamento com ozônio seguido por adsorção, avaliando a remoção de fenol e DQO;
- Realizar ensaios de tratamentos simultâneos de ozonização e adsorção;

- Realizar um estudo comparativo entre os tratamentos aplicados.

No capítulo a seguir será apresentada uma revisão da literatura considerando os aspectos relevantes a esta pesquisa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Efluentes Líquidos na Indústria Petroquímica

Diversos compostos orgânicos perigosos são encontrados no efluente das indústrias química e petroquímica. Por causa de sua toxicidade para o homem e para a vida marinha, foram impostos restritos regulamentos para a concentração desses compostos em efluentes para garantir um descarte seguro (LIN e HUANG, 1999).

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e de pequenas quantidades de compostos orgânicos, contendo: enxofre, nitrogênio e oxigênio, assim como, baixas concentrações de compostos orgânicos metálicos, principalmente: níquel e vanádio (PEDROZO *et al.*, 2002).

Dentro de uma refinaria de petróleo, os fenóis podem estar presentes em vários tipos de efluentes. Nos efluentes não contaminados pode haver em torno de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenóis, segundo Mustafa (1998). Segundo o mesmo autor, nos efluentes orgânicos, os compostos fenólicos estão presentes na drenagem de água de processo, onde a água pode ser utilizada em contato direto com as correntes de processo, na concentração de 20 mg.L^{-1} , assim como na drenagem de intermitentes e de tanques, onde alguns tanques de armazenamento de matérias-primas, produtos finais e intermediários podem acumular certa quantidade de água proveniente do processo. Devido à imiscibilidade da água com esses compostos orgânicos, ocorre a formação de duas fases; a fase aquosa, que normalmente é a mais densa, é drenada periodicamente pelo fundo do tanque. Essa drenagem é considerada contaminada, devido ao contato íntimo da água com compostos orgânicos.

Os principais contaminantes encontrados nos efluentes líquidos das indústrias petroquímicas podem ser classificados como: sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e compostos orgânicos. Os metais pesados, gases dissolvidos, contaminantes biológicos e radioativos aparecem com menor intensidade nesses efluentes.

Na Tabela 1 estão relacionados alguns dos principais processos de tratamento de efluentes líquidos utilizados na indústria petroquímica.

Tabela 1: Processos de tratamento de efluentes líquidos.

PROCESSOS	Sólidos Dissolvidos	Sólidos Suspensos	Compostos Orgânicos
Osmose Reversa	X		
Troca Iônica	X		
Eletrodialise Reversa	X		
Evaporação	X		
Macrofiltração		X	
Microfiltração		X	
Ultrafiltração		X	
Nanofiltração		X	
Clarificação		X	
Ozonização			X
Carvão Ativado			X
Destilação			X
Lodo Ativado			X

Fonte: MUSTAFA, 1998.

3.2 Legislação Ambiental

As leis ambientais têm contribuído e avançado muito para minimizar a quantidade de contaminantes produzidos nos processos industriais. Uma classe de contaminantes em destaque recentemente são os compostos fenólicos, considerados contaminantes prioritários, por apresentar periculosidade aos organismos, mesmo em baixas concentrações. Muitos desses compostos são classificados como contaminantes perigosos devido a seu potencial dano à saúde humana (HAITAIO *et al.*, 2004 e JUANG e SHIAU, 1999). Os fenóis têm sido incluídos na lista de contaminantes prioritários elaborada pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos, que coloca os fenóis ocupando o 11º lugar entre 126 contaminantes (CALACE *et al.*, 2002). O fenol é tóxico aos peixes em concentrações de 1-10 mg.L⁻¹ (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Nas águas naturais, os padrões para os compostos fenólicos são bastante restritivos, tanto na Legislação Federal quanto na Legislação do Estado de Santa Catarina. O problema mais grave do fenol é o apresentado na utilização das águas contaminadas para fins potáveis. Águas com concentração de $0,008 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenol, em combinação com o cloro, ficam com um sabor reconhecidamente desagradável de clorofenol. Provocam cheiro e sabor desagradáveis na água potável, em concentrações mínimas de 50-100 ppb (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Por este motivo, os fenóis constituem-se em padrão de potabilidade, sendo imposto o limite máximo bastante restritivo de $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (CETESB). Já a Resolução 397/08 do CONAMA define que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às condições de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina).

A legislação ambiental em vigor no estado de Santa Catarina impõe os limites máximos de compostos fenólicos presentes em águas naturais para os corpos d'água, classe 1 e 2 que são destinadas ao abastecimento doméstico, em $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ e, em despejos industriais, em $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (Decreto nº 14.250 de 1981, FATMA).

3.3. Ozonização

3.3.1. Propriedades químicas do ozônio

O ozônio é uma forma molecular do oxigênio, pouco estável. O ozônio é um agente oxidante extremamente forte, seu poder de oxidação é 52% maior do que o do cloro e só é excedido pelo flúor, conforme mostrado na Tabela 2. O ozônio é um gás incolor que é parcialmente solúvel na água e facilmente detectável em concentrações muito baixas ($0,01$ a $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$).

O odor característico do ozônio foi relatado pela primeira vez por van Mauren, em 1785, nas proximidades de uma descarga elétrica. Em 1840 foi verificado que o odor

era resultante da presença de um composto não estabilizado, cuja estrutura foi confirmada em 1872 como um triângulo triatômico alotrópico.

A configuração triangular da molécula de ozônio forma um ângulo de ligação de $116^{\circ}49'$ entre os três átomos de oxigênio, de acordo com estudos de microondas, ou 127° , em conformidade com estudos de difração de elétrons. A ressonância das estruturas das moléculas de ozônio é mostrada na Figura 2.

Tabela 2: Potenciais de oxidação de compostos oxidantes.

<i>Oxidantes</i>	<i>Potenciais de Oxidação (Volts)</i>
Flúor	2,87
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Radical $\cdot OH$	2,80

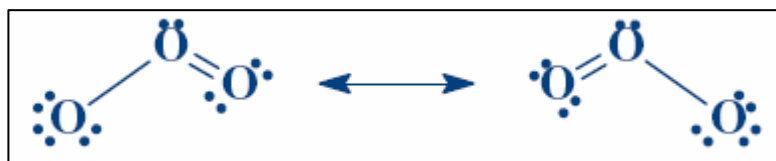


Figura 2: Possíveis formas da estrutura molecular do ozônio.

3.3.2 Mecanismos de reação do ozônio dissolvido em água

Quando o ozônio está dissolvido na água, os seguintes mecanismos de reação podem ocorrer:

- Reação direta com compostos dissolvidos;
- Decomposição em oxidantes secundários altamente reativos ($\cdot OH$, $\cdot OH_2$);
- Formação de oxidantes secundários adicionais, a partir da reação do ozônio com outros solutos.

- Subseqüentes reações destes oxidantes secundários com solutos.

As reações citadas podem ou não ocorrer simultaneamente, dependendo das condições da reação e da composição química das substâncias dissolvidas na água.

A Figura 3 apresenta de forma esquemática os mecanismos de reação do ozônio com compostos orgânicos na água.

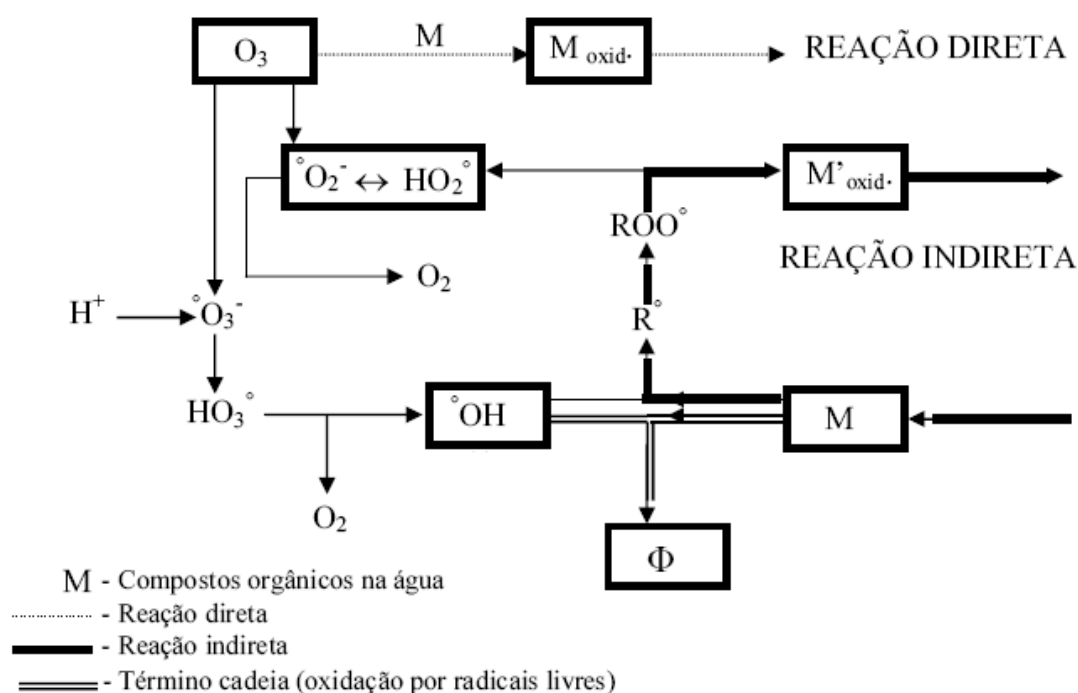


Figura 3: Reações entre o ozônio e compostos orgânicos na água (In: MORAIS, 2006).

Enquanto a reação direta é altamente seletiva e relativamente lenta, a reação indireta através do radical $\cdot OH$ pode reagir fácil e rapidamente com muitos compostos presentes na água, porém não é seletiva.

Algumas condições contribuem para que um dado mecanismo ocorra (pH, natureza do substrato, presença de sais dissociados). A presença de substratos facilmente oxidados, em meio ácido, favorece a via direta; já o ataque, em meio alcalino, de solutos dificilmente oxidados, tem lugar principalmente por via do radical (LÓPEZ, 2004).

De acordo com Bollyky e Siler (1989), sob condições de pH ácido ou neutro, o ozônio molecular dissolvido reage com materiais orgânicos. Em condições de pH alcalino, o ozônio decompõe-se e origina inicialmente radicais hidroxilas ($\cdot OH$), os quais reagem rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos. Os radicais

hidroxilas são conhecidos por serem mais reativos e menos seletivos em suas reações que o ozônio molecular.

3.3.2.1 Reação do ozônio por via direta ou molecular

Representa a ação direta da molécula de ozônio com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas. O ozônio com suas estruturas de ressonância pode agir como um dipolo, sendo um agente eletrofílico ou um agente nucleofílico. Estas reações diretas são consideradas como muito seletivas (SILVA *et al.*, 2006).

Na reação de cicloadição de ozônio, o ozônio pode reagir com as ligações insaturadas com a formação de ozonide primário, como mostra a Figura 4. Na presença da água, o ozônio se decompõe para formar os aldeídos, cetonas e peróxido de hidrogênio.

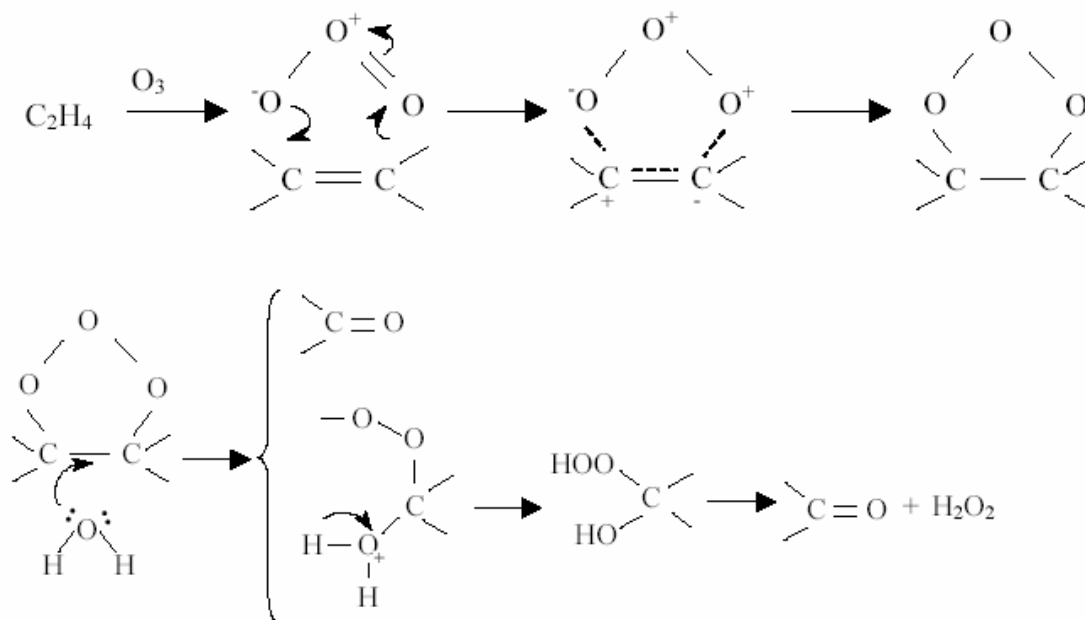


Figura 4: Cicloadição do ozônio em compostos insaturados, Doré, 1989 (In: LÓPEZ, 2004).

Já na reação eletrofílica do ozônio, o ozônio ataca os sítios de alta densidade eletrônica, compostos aromáticos, aminas, compostos de enxofre, etc. No caso dos compostos aromáticos, o ataque eletrofílico é favorecido em compostos cujo anel aromático é ativado por grupamentos doadores de elétrons $-OH$, $-NH_2$, $-OCH_3$, etc. Isto

porque os grupamentos induzem a uma densidade eletrônica elevada sobre o ciclo aromático, que facilita a substituição eletrofílica. A ação do ozônio molecular sobre os compostos aromáticos favorece a formação de compostos hidroxilados e quinônicos, pois a formação de compostos alifáticos é originada da ruptura do ciclo aromático, ilustrado na Figura 5.

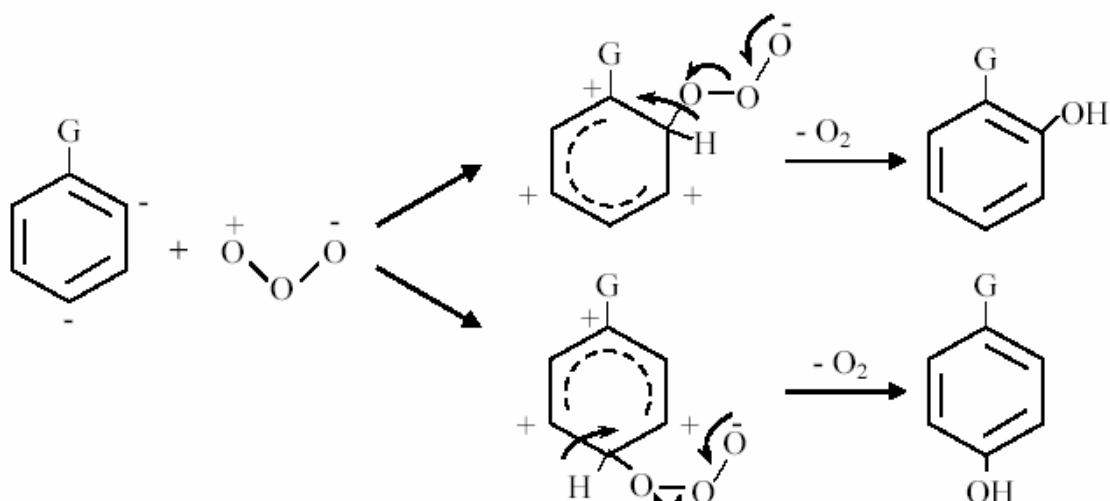


Figura 5: Substituição eletrofílica em um carbono aromático, Decoret *et al.*, 1984 (In: LÓPEZ, 2004).

O ataque nucleofílico do ozônio se dá sobre os sítios que apresentam um déficit eletrônico, como mostra a Figura 6.

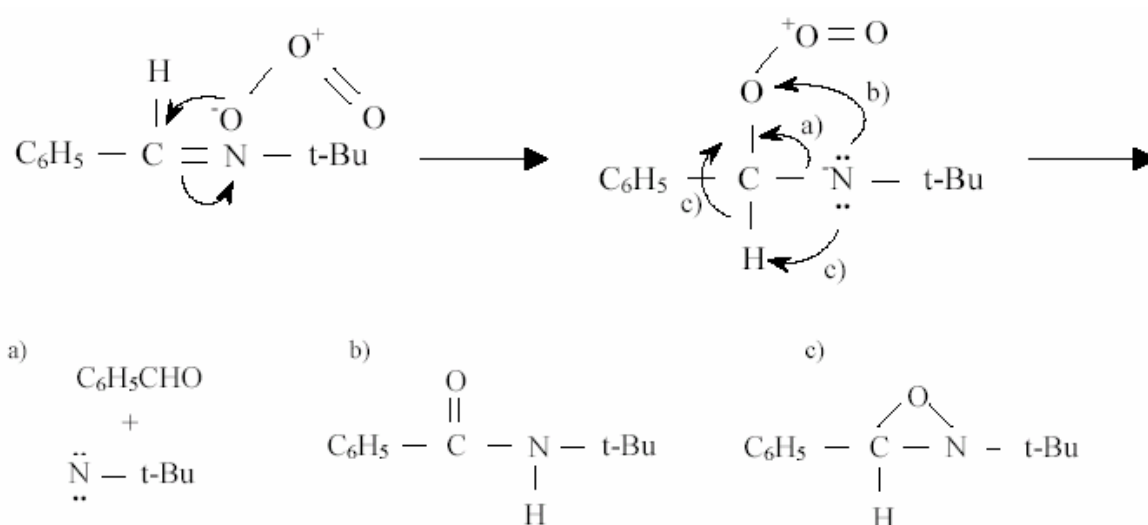
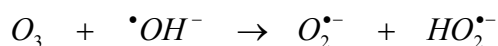


Figura 6: Esquema de ozonização de uma base de Schiff em solvente inerte, Bailey, 1982 (In: LÓPEZ, 2004).

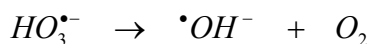
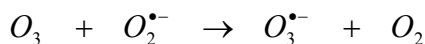
3.3.2.2 Reação do ozônio por via indireta ou radicalar

Este mecanismo é favorecido em meio alcalino. O ozônio é uma molécula muito reativa, mas sua decomposição na água conduz à formação de espécies mais reativas, os radicais hidroxilas $\cdot OH$. Esta decomposição é composta de três fases distintas: a iniciação radicalar, a propagação e a finalização por ruptura da corrente radicalar.

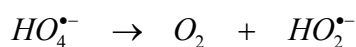
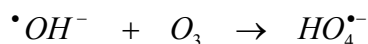
Na iniciação a molécula de ozônio se decompõe para formar radicais livres, espécies extremamente reativas e pouco seletivas. Esta decomposição do ozônio depende de vários parâmetros como: pH, velocidade com a qual o ozônio molecular reage com o substrato e os solutos e a presença de substâncias que favorecem a formação do radical $\cdot OH$. Os iniciadores de radicais livres são os compostos capazes de induzir a formação do íon superoxidado $O_2^{\cdot-}$ a partir de uma molécula de ozônio. Entre esses compostos, pode-se citar: $\cdot OH^-$, $HO_2^{\cdot-}$, diversos cátions metálicos, ácido fórmico, o peróxido hidrogênio e a luz ultravioleta que permite fornecer a energia necessária para a ruptura homolítica de uma ligação oxigênio-oxigênio (von GUNTEN, 2003a).



Na etapa de propagação, os radicais reagem para gerar outros radicais. Esta etapa é diretamente influenciada pela presença de propagadores de radicais, isto é, os compostos capazes de regenerar o íon superóxido a partir de um radical hidroxila $\cdot OH$.

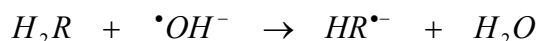


O $\cdot OH$ pode reagir com o ozônio da seguinte maneira:

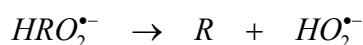
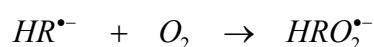


Com o decaimento de $HO_4^{\bullet-}$ para O_2 e $HO_2^{\bullet-}$ a reação em cadeia pode começar de novo. Substâncias que convertem $\bullet OH$ para radicais $O_2^{\bullet-}$ e/ou $HO_2^{\bullet-}$ promovem a reação em cadeia e, devido a isto, são chamados promotores.

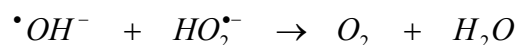
Moléculas orgânicas também podem agir como promotores:



Se o oxigênio está presente, radicais orgânicos peroxi ($ROO^{\bullet-}$) podem ser formados. E estes podem reagir em seguida, eliminando $O_2^{\bullet-} / HO_2^{\bullet-}$ e entrando na reação em cadeia:



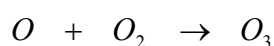
Na finalização os radicais reagem entre si ou com outras moléculas para formar uma molécula inerte. As reações finais produzem espécies não radicalares a partir de espécies radicalares.



3.3.3 Geração, Estabilidade e Transferência do Ozônio na Água

O método de geração do ozônio mais utilizado é efetuado a partir de descargas elétricas entre dois eletrodos separados por placas dielétricas. Outros métodos para geração de ozônio podem ser: a geração fotoquímica, a geração eletrolítica e a geração radioquímica.

Todavia, o ozônio pode ser gerado de diversas maneiras, sendo que a maioria delas requer que as ligações estáveis da molécula de oxigênio sejam divididas em dois átomos de oxigênio, que reagem quase imediatamente com a molécula do oxigênio para formar o ozônio.



Quando se necessita de grandes quantidades de ozônio e maiores concentrações desse gás, a tecnologia da descarga corona deve ser aplicada. É uma descarga elétrica silenciosa, que fornece aos elétrons energia cinética suficiente para dividir a dupla ligação do oxigênio-oxigênio no impacto com a molécula de oxigênio. Os dois átomos de oxigênio, produtos dessa colisão, reagem em outra colisão de oxigênio para formar o ozônio (MONDARDO, 2004).

Quando o ozônio é utilizado para tratar águas de abastecimento público ou águas residuárias, deve ser transferido da fase gasosa, na qual é gerado, para a fase líquida.

O ozônio é instável na água. A estabilidade do ozônio depende na maior parte da matriz da água, especialmente seu pH, o tipo e o índice da matéria orgânica natural (MON) e sua alcalinidade (von GUNTEN, 2003b).

A transferência do ozônio para a água, segundo Gould e Ulirsch (1989), citado em DI MATTEO, 1992, é usualmente baseada em processos heterogêneos que envolvem transferência de massa do ozônio por meio de bolhas, através da interface gás/líquido para a água. A transferência do ozônio para a água começa com a dispersão do gás na fase líquida, em forma de pequenas bolhas. Posteriormente o ozônio é incorporado à massa líquida através da interface gás-líquido.

Laplanche *et al.* (1989) e Masschelein (1988) relataram que a transferência do ozônio depende da turbulência entre as fases gasosa e líquida, do número e tamanho das bolhas e da área de transferência interfacial entre as duas fases dos fluidos.

A mistura do gás na água é realizada por difusores porosos ou tubos sintetizados, acoplados no fundo da câmara. A escolha do dispositivo de dissolução e mistura é baseada na qualidade da água e no objetivo da aplicação do ozônio. O difusor de bolhas finas (placa porosa) e a unidade de contato compartimentada são os mais utilizados para as mais diversas aplicações (LANGLAIS *et al.*, 1991).

Laplanche *et al.* (1989) realizaram experimentos utilizando uma câmara com dispersor que libera gás em formas de bolhas, em sistema contínuo em contracorrente. Observaram que, por meio da coleta de amostras em vários pontos da câmara, com o aumento da altura da câmara, o residual de ozônio diminuía, devido ao seu consumo pelos compostos existentes na água. Em um ponto de amostragem, situado logo acima da placa difusora de ozônio e na seção da saída da água ozonizada, que se localizou num ponto pouco abaixo da placa difusora, as concentrações de ozônio foram maiores,

significando que, praticamente, não há consumo de ozônio devido à autodecomposição ou à oxidação de compostos na água.

3.3.4 Ozônio no Tratamento de Efluentes

Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização.

Sano e colaboradores (2007) relatam que, recentemente, a purificação de água com ozônio para degradar compostos orgânicos tem sido amplamente desenvolvida devido a alguns motivos como segue:

- Reatividade do ozônio é bastante forte para degradar de forma eficaz os compostos orgânicos;
- O ozônio pode ser facilmente gerado pelo uso de luz ultravioleta ou descarga elétrica;
- O ozônio pode ser facilmente convertido em O_2 ;
- A reação com ozônio pode ser combinada com outro método para obter uma maior purificação da água.

Ozônio e os processos oxidativos avançados (POAs) relacionados, tais como O_3/UV , O_3/H_2O_2 , O_3/TiO_2 , têm servido como alternativa para o tratamento de efluentes, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental (ALMEIDA *et al.*, 2004).

O ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ($E_0 = 2,08 \text{ V}$), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H_2O_2 e o próprio cloro. No entanto, muitos compostos orgânicos como os organoclorados reagem lentamente com o ozônio molecular. Contudo, em determinadas condições, o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas ($\cdot OH$), cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ($E_0 = 2,80 \text{ V}$). Os processos que implicam na formação do radical hidroxila são denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs).

O ozônio utilizado no tratamento de efluente industriais reduz a DQO e destrói alguns compostos químicos como fenóis e cianetos. É considerado eficiente na remoção de cor por oxidar matéria orgânica dissolvida e formas coloidais presentes nos corantes, restabelecendo a coloração natural do efluente.

O ozônio também tem sido estudado há muitos anos e sua utilização tem sido citada em um número cada vez maior de trabalhos, pois é eficiente na degradação de uma grande variedade de contaminantes, como os microcontaminantes presentes em fontes de água potável (KANG *et al.*, 1997), os de água residuárias resultantes do processo da indústria têxtil (TZITZI *et al.*, 1994; PERKOWSKI *et al.*, 2000) e as indústrias de papel e celulose (ZHOU e SMITH, 1997). Além disso, é utilizado na remoção de ferro e manganês ao nível de traço (NIEMINSKI e EVANS, 1995), na inativação de bactérias (FACILE *et al.*, 2000), com efluentes industriais e urbanos combinados (TOFFANI e RICHARD, 1995), na degradação de efluentes agrícolas (BELTRAN-HEREDIA *et al.*, 2001), etc. Camel e Bernond (1998) relataram em seu trabalho os diferentes usos de ozônio, como pré-tratamento, oxidação e desinfecção para água potável. Além disso, pode ser utilizado tanto na degradação de contaminantes na fase líquida, como na remoção de odores na fase gasosa (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

As principais aplicações incluem:

- Tratamento de água para consumo humano;
- Água de Resfriamento;
- Efluentes industriais, com alto teor de orgânicos (Indústria Química e Petroquímica, Alimentícia, Farmacêutica, Celulose e Papel, Têxtil, etc.);
- Redução de Cor, Odor, NO_x;
- Água Mineral (Enxágüe de desinfecção de reatores, tanques e garrafas);
- Processos de lavagem e desinfecção de frutas, verduras e carnes;
- Tratamento de lixívia e chorume;
- Uso em Lavanderias Industriais;
- Processos de Branqueamento;
- Tratamento de efluentes domésticos e industriais;
- Limpeza de Piscinas.

Todas estas aplicações utilizam-se das vantagens e das propriedades extremamente reativas e fortemente oxidantes do ozônio.

3.3.4.1 Utilização de Ozônio na Remoção de Fenóis

Mvula e von Sonntag (2003) relataram em seu trabalho a ozonização de fenol em solução aquosa em pH 3, 7 e 10 e observaram que os seguintes produtos puderam ser quantificados: catecol, hidroquinona, 1,4-benzoquinona, ácido cis,cis-mucônico, H_2O_2 , 2,4-dihidroxibifenil e 4,4-dihidroxibifenil. Para medir a degradação de fenol em função da concentração do ozônio, foi utilizada uma concentração mais baixas de fenol ($2,5 \times 10^{-4}$ mol/L) e, sob estas circunstâncias e em pH = 7, somente 0,48 mol de fenol foram destruídos por o mol de ozônio consumido.

Poznyak *et al.* (2005) propuseram em seu trabalho um estudo de uma rede neural dinâmica (DNN), empregada para estimar a dinâmica dos estados do sistema fenóis-ozônio-água. Aplicaram uma técnica nova baseada no observador dinâmico da rede neural (DNNO), para estimar a dinâmica de decomposição dos fenóis e para identificar seus parâmetros cinéticos, sem uso de nenhum modelo matemático. Realizaram a ozonização de fenol, 4-clorofenol e 2,4-diclorofenol, a diferentes valores de pHs (2, 7 e 12). O ozonização da solução de fenóis com a concentração inicial de 50 mg/L foi realizada em um reator de 0,5 L, que usa um gerador do ozônio com a concentração inicial do ozônio 25 mg/L e o fluxo do gás 0,5 L/min. Observaram que a concentração de fenol após 3000s de ozonização era de $2,9 \times 10^{-4}$ mol/L para pH=2, $3,3 \times 10^{-4}$ mol/L para pH=7 e 0,22 mol/L para pH=12.

A fim de melhorar a taxa da remoção da demanda química de oxigênio (DQO) pela ozonização de uma solução de fenol, a ozonização combinada com a presença de cálcio foi investigada por Hsu e colaboradores (2004). Os autores observaram que, com até 10 min de ozonização, a taxa da remoção de DQO foi similar para as soluções de fenol com e sem o Ca^{2+} , indicando que o Ca^{2+} não teve quase nenhum efeito na remoção de DQO no estágio inicial da ozonização. Neste estágio, a diminuição da DQO para ambas as soluções é principalmente devido à reatividade elevada do íon fenolato com o ozônio. Entretanto, após 10 min de ozonização, o efeito de Ca^{2+} na taxa de remoção de DQO tornou-se significativo. Para a solução sem Ca^{2+} , a taxa da remoção de DQO foi retardada. Isto é devido ao fato de que o fenol foi decomposto em produtos intermediários menos reativo com ozônio, tais como ácidos orgânicos, tendo por resultado uma taxa mais baixa da remoção de DQO. Mais de 120 minutos de

ozonização foram requeridos para conseguir a remoção de DQO de 90% para a solução sem Ca^{2+} . Para a solução com Ca^{2+} , a taxa da remoção de DQO foi mais rápida do que para o caso anterior após 10 min do ozonização. Além disso, observou-se a formação de precipitados insolúveis, indicando que os produtos intermediários podem interagir com o Ca^{2+} . Somente 47 min do ozonização foram requeridos para conseguir a remoção de DQO de 90% para a solução com Ca^{2+} . Para a solução sem Ca^{2+} , a taxa da utilização do ozônio em 120 minutos (U_{O_3} ; 120 minutos) foi igual a 77%, sendo que a remoção de DQO foi de 88%. Para a solução com Ca^{2+} , a taxa da utilização do ozônio em 47 min (U_{O_3} ; a DQO de 90%) foi igual a 98,6%, sendo que a remoção de DQO alcançou 90%. Aparentemente, a presença de Ca^{2+} pode encurtar o tempo do ozonização, diminuindo o custo do tratamento do ozonização.

3.3.5 Toxicidade do Ozônio

A alta toxicidade do ozônio ao ser humano torna extremamente perigosa sua aspiração direta. Entretanto, a ingestão indireta, através de água ozonizada, não representa perigo sério ao ser humano, pois a meia vida do ozônio dissolvido na água é relativamente curta. A tolerância do ser humano quando exposto em local com ozônio no ar pode ser observada na Figura 7. Quando exposto durante cerca de 2 horas, a uma dosagem de ozônio no ar da ordem de 2 mg/L, o ser humano sente secura na boca e garganta, dores no peito, perda de habilidade mental, dificuldade de coordenação e articulação, tosse e perda de 13% da capacidade vital. (DI BERNARDO, 1993).

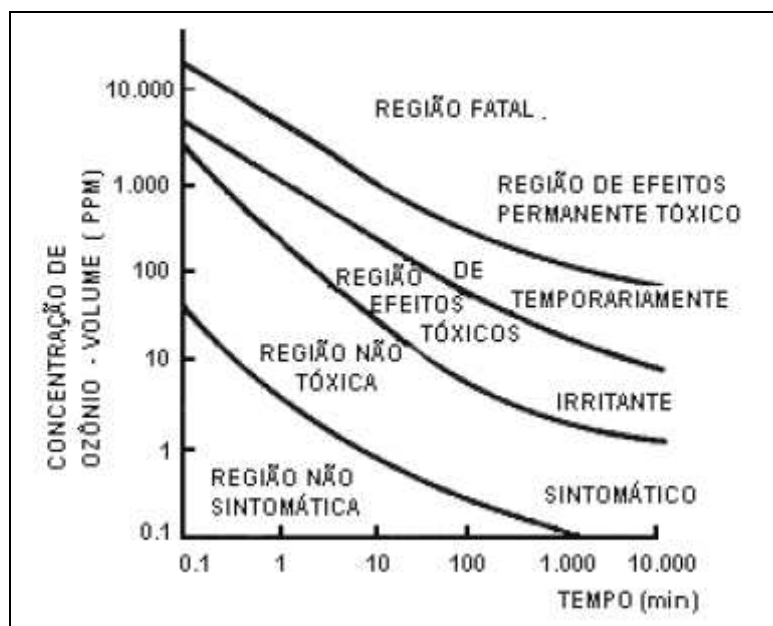


Figura 7: Tolerância do ser humano ao ozônio (In: DI BERNARDO, 1993).

O ozônio é pouco tóxico para os organismos aquáticos, sendo que os riscos mais freqüentemente evocados referem-se à formação de compostos mutagênicos, a partir dos numerosos produtos residuais industriais (CHERNICHARO *et al.*, 2001).

3.4 Adsorção

O fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. São duas as fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente, havendo uma tendência de uma acumulação de uma substância sobre a superfície da outra (BLANCO, 2001). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1997). A efetividade da adsorção depende de fatores como: temperatura, polaridade da substância, pH da água, pressão e área da superfície.

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada. Na direção normal

à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado; assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (CIOLA, 1981).

O tipo de ligação que se forma a partir deste tipo de energia superficial pode ser fraca ou forte. Quando o sólido é, por exemplo, iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, a ligação formada é forte, e passa a ser conhecida como Adsorção Química ou Quimissorção. Se a ligação é fraca, ao nível de forças de van der Waals (atração como a de moléculas no estado líquido), a adsorção é conhecida como Adsorção Física ou Fisissorção. Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (FOUST, 1982).

O processo de adsorção é, por muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST, 1982).

3.4.1 Isotermas de Adsorção

O estudo de um processo de adsorção de um dado adsorvente requer o conhecimento de informações de equilíbrio de adsorção. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas, para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula. Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida q_e e a concentração da fase fluida C_e a uma dada temperatura é chamada de *Isoterma de Adsorção*.

As isotermas de adsorção indicam:

- Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;

- Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

As isotermas são, sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (CASTILLA, 2004).

Dependendo do sólido adsorvente, existem vários tipos de isotermas, sendo que a maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos, que foram classificadas segundo BRUNAUER *et al.* (1938), freqüentemente chamada de classificação de BET (Figura 8).

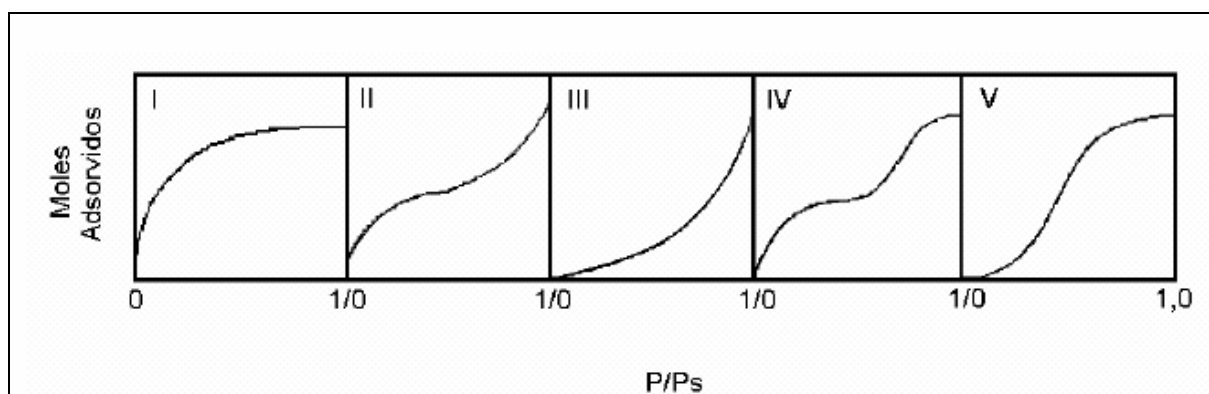


Figura 8: Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer *et al.* (1938).

As isotermas para sólidos microporosos (microporos < 2nm), nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato, são normalmente representadas pelo tipo I. Isto acontece porque, com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos. Ocasionalmente se os efeitos de atração intermolecular são grandes, a isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: >50nm). Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Nestes sistemas, existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e depois para condensação capilar. O aumento na capacidade a altas concentrações acontece devido à condensação capilar nos poros de maior diâmetro (RUTHVEN, 1984).

Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza às aquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que:

- O sistema é ideal;
- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida;
- A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Esta forma de isoterma é a mais freqüentemente utilizada e pode ser expressa pela equação 1:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg.g⁻¹);

q_m = quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg.g⁻¹);

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L.mg⁻¹) ou constante de Langmuir;

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg.L⁻¹).

As constantes q_m e K_L são estimadas através da linearização da equação de Langmuir apresentada na equação 2.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela equação 3. O valor do parâmetro R_L indica o tipo de isoterma de adsorção, conforme apresentado na Tabela 3 (CIOLA, 1981).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_{ref}} \quad (3)$$

onde:

C_{ref} = qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida.

Tabela 3: Fator de separação e tipo de isoterma.

<i>Fator de Separação, R_L</i>	<i>Tipo de Isotherma</i>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: BHATTACHARYYA e SHARMA, 2004.

Isotherma de Freundlich

Outro modelo de isoterma freqüentemente aplicado é o modelo de Freundlich. É possível interpretá-lo teoricamente em termos de adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. Este modelo se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada (SUZUKI, 1990; AKSU, 2001; TREYBAL, 1980):

Originalmente empírica, a equação de Freundlich tem a forma geral da equação 4.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

onde:

q_e = é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g⁻¹ adsorvente).

C_e = é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1}).

K_F e n são as constantes de Freundlich. A grandeza do expoente representa adsorção favorável quando n está na faixa de 1 a 10, indicando a capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorbato (PERUCH, 1997).

Isoterma de Radke-Prausnitz

A relação empírica proposta por Radke & Prausnitz (1972) foi baseada no modelo de Langmuir. O modelo apresenta a introdução de um novo termo na isoterma de Langmuir e é representado pela equação 5:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e^b} \quad (5)$$

onde q_e , C_e e K_L são as mesmas variáveis presentes na isoterma de Langmuir e b é um parâmetro característico para cada sistema. Para altas concentrações de soluto, a isoterma é equivalente ao modelo de Freundlich, descrito pela equação 4 e, para o caso específico em que $b=1$, o modelo é equivalente à isoterma de Langmuir, equação 1.

3.4.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. Vários modelos foram estudados, para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico. Dentre os vários modelos cinéticos, os que serão apresentados neste trabalho são: Cinética de Pseudo 1ª Ordem; Cinética de Pseudo 2ª Ordem e Difusão intrapartícula.

O processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas:

- Transporte das moléculas do fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido;
- Movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Difusão das moléculas do fluido no interior dos poros do sólido;
- Adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

Um dos vários processos anteriores pode ser muito mais lento que outros e, neste caso, ele determina a taxa de adsorção (CIOLA, 1981). A primeira etapa de adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido (SOARES, 1998).

Cinética de Pseudo 1ª Ordem

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação de pseudo 1ª ordem apresentada na equação 6 (WANG *et al.*, 2005 e GULNAZ *et al.*, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{e1} - q_t) \quad (6)$$

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0, t = 0$ e $q_t = q_e, t = t$, tem-se a equação 7.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_{e1} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (7)$$

onde k_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem ($L.h^{-1}$); t é o tempo de adsorção (h); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas de fenol no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, dados em $mg.g^{-1}$.

Através da equação 7, apresentada na forma linearizada, pode-se por meio do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t encontrar os valores de q_e e k_1 . Em muitos casos, a equação de pseudo-primeira ordem não possui bons ajustes para todo o período de adsorção;

então, a equação é geralmente aplicada acima dos 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (AKSU e TEZER, 2000).

Cinética de Pseudo 2ª Ordem

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação pseudo 2ª ordem pode ser expressa na forma da equação 8 (AZIZIAN, 2004 e GULNAZ *et al.*, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{e2} - q_t)^2 \quad (8)$$

Integrando, nos mesmos limites da equação 7, a equação pode ser apresentada na forma da equação 9.

$$\frac{1}{(q_{e2} - q_t)} = \frac{1}{q_{e2}} + k_2 t \quad (9)$$

A equação 9 pode ser linearizada, obtendo-se a equação 10.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (10)$$

onde k_2 é a constante da velocidade de adsorção pseudo 2ª ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}$); q_{e2} é a quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}). Esses parâmetros podem ser obtidos através do gráfico (t/q_t) versus t .

A velocidade de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) pode ser calculada pela equação 11.

$$h = k_2 \cdot q_{e2}^2 \quad (11)$$

Difusão intrapartícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a

superfície interna um processo instantâneo (HO e McKAY, 1998). Neste caso, a adsorção é dada por uma equação simplificada (equação 12).

$$q_t = k_{in} t^{1/2} \quad (12)$$

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida por linearização da curva $q_t = f(t^{1/2})$. Tal gráfico pode apresentar uma multi-linearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução (CHEN *et al.*, 2003). Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de correlação R^2 .

Equação de Elovich

Na reação, envolvendo quimissorção de gases na superfície sólida, sem dessorção de produtos, a velocidade decresce com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (TSENG *et al.*, 2003). Um dos modelos mais usados para descrever a quimissorção ativada é a equação de Elovich, que pode ser expressa pela equação 13.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (13)$$

onde α e β são constantes.

A constante α é considerada a velocidade inicial devido $\left(\frac{dq_t}{dt}\right) = \alpha$ com $q_t = 0$.

Integrando-se a equação 13, obtém-se a equação 14.

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (14)$$

onde $t_0 = \frac{1}{\alpha\beta}$ quando $t \gg t_0$, sendo assim a equação é simplificada na equação 15.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (15)$$

O parâmetro β da equação de Elovich indica o número de sítios adequados para adsorção em cada sistema; também é relatado como a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para quimissorção (g.mg^{-1}). E α é a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$). A aplicabilidade desse modelo é verificada pela construção do gráfico linear q_t versus $\ln t$.

3.4.3 Adsorção em Leito Fixo

Quando o fluxo de água atravessa a coluna de adsorção, contaminantes são progressivamente removidos e o efluente fica então purificado. Não existe uma clara demarcação dos valores de concentração do resíduo alimentado e purificado no interior da coluna, ao invés disso uma zona de transição é formada a qual se desloca com o tempo, cuja concentração de adsorbato a montante é a concentração de alimentação e a concentração a jusante é praticamente zero. O movimento da zona de adsorção pode ser graficado e é denominado Curva de *Breakthrough* conforme mostra a Figura 9. A ordenada da curva é a concentração, e a abscissa é o tempo de fluxo através da coluna, freqüentemente expresso em termos de volume de leito (RAMALHO, 1983).

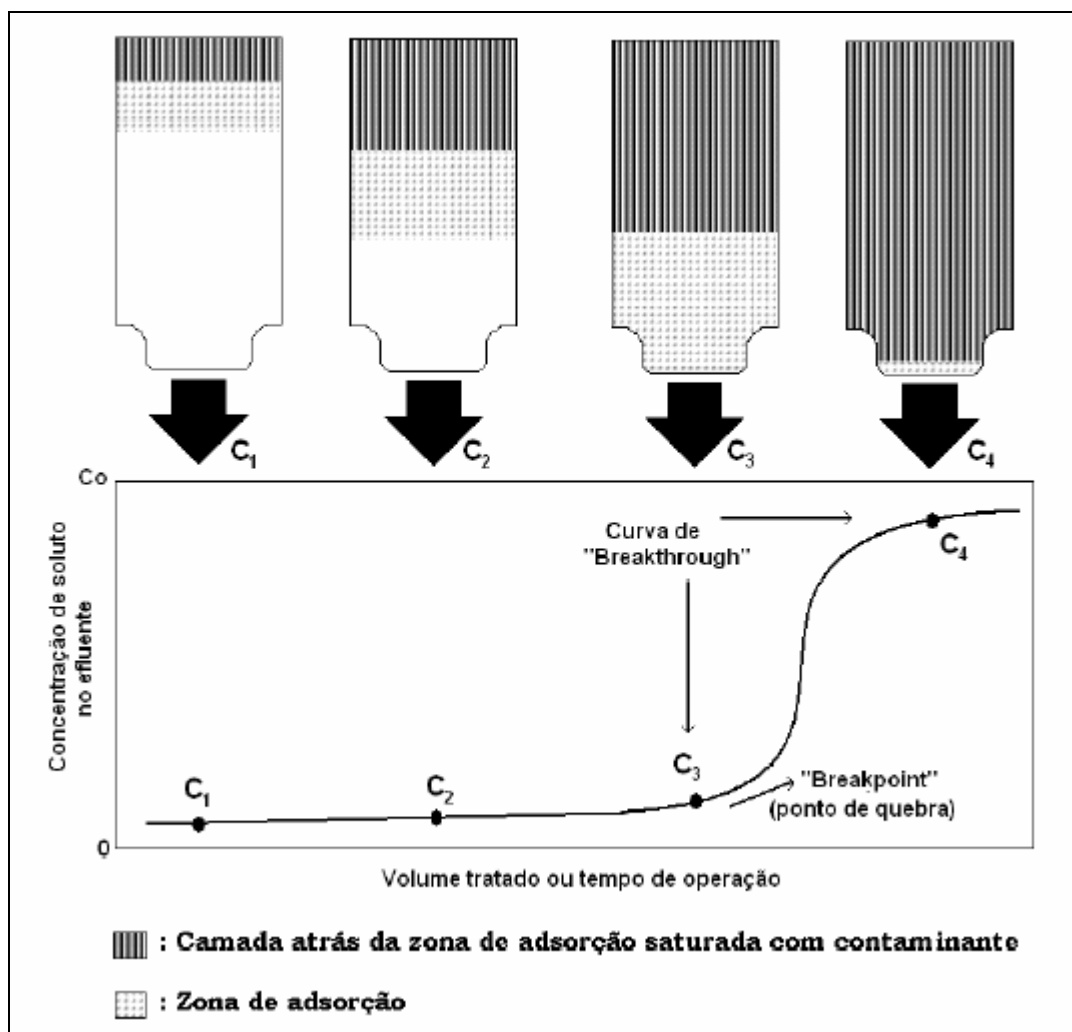


Figura 9: Curva de *Breakthrough* (In: RAMALHO, 1983).

Em um escoamento descendente vertical, um adsorbato contido numa solução passa através de uma camada de adsorvente inicialmente livre de adsorbato. A camada superior de adsorvente, em contato com o líquido contaminado que ingressa, adsorve o contaminante rápida e efetivamente, e aos poucos o contaminante que fica no líquido é removido quase em sua totalidade pelas camadas de adsorvente da parte baixa do leito. Neste instante de tempo, o efluente na camada de saída é praticamente livre de contaminante (ponto C_1). A parte superior da camada é praticamente saturada e o volume de adsorção tem lugar sobre uma estreita zona denominada zona de adsorção na qual rapidamente muda a concentração. Conforme o líquido continua o fluxo, o comprimento da zona de adsorção se movimenta no sentido de cima para baixo, similar a uma onda, em uma taxa usualmente menor que a velocidade linear do líquido através

do leito. Em algum instante de tempo, a metade do leito é saturada com contaminante, porém a concentração do efluente C_2 na saída é praticamente zero.

Finalmente em C_3 a parte baixa da zona de adsorção tem alcançado o fundo do leito e a concentração de contaminante tem um valor apreciável pela primeira vez. Diz-se que o contaminante atingiu o *Breakpoint* (ponto de quebra). A concentração de contaminante no líquido efluente agora aumenta rapidamente porque a zona de adsorção passa através do fundo da coluna e em C_4 praticamente atinge o valor inicial C_0 . No ponto C_4 a coluna está praticamente saturada com contaminante. A porção da curva entre C_3 e C_4 é denominada de curva de *Breakthrough*. Pouca adsorção acontece com um fluxo posterior de líquido através da coluna e, para propósitos práticos, atinge-se o equilíbrio.

Quando a concentração de ruptura é alcançada, no caso um nível de concentração de contaminante máximo, então a operação desse sistema é encerrada, segundo Cooney (1999), sendo muito comum industrialmente, operar esses sistemas com duas colunas de adsorção ligadas em série, pois quando se chega à concentração máxima na coluna 1, está se iniciando a zona de adsorção na coluna 2, evitando interrupções do processo e contaminação dos corpos da água.

3.4.4 Adsorventes

A palavra adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas. Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas (FOUST, 1982).

A escolha dos adsorventes é muito importante. Os sólidos devem ter entre outras características boa resistência mecânica para suportar o manuseio. Além disso, os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos (FOUST, 1982).

Segundo Cooney (1999), o carvão ativado tem sido cada vez mais utilizado para a remoção de compostos orgânicos na água, devido a sua forte afinidade com esses compostos, podendo trabalhar com efluentes que apresentam altas e baixas concentrações de compostos orgânicos, além de ser usado também no tratamento de

água para o consumo humano; por isso, no próximo tópico, serão apresentadas mais informações sobre este adsorvente.

3.4.4.1 Carvão Ativado

Carvão ativado pode ser produzido de materiais carbonáceos, inclusive carvão (betuminoso, sub-betuminoso e lignito), turfa, madeira, ou cascas de materiais vegetais (U.S. Army Corps of Engineers, 2001).

O carvão ativado possui uma estrutura de poros bem desenvolvida e sua alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição do tamanho dos poros, área superficial e volume de poros (SOARES, 1998). Este material é utilizado com frequência em processos de purificação, desodorização, descoloração, desintoxicação e separação.

As propriedades adsorventes e as propriedades químicas derivam da estrutura e a composição do carvão ativado. As propriedades adsorventes se devem principalmente a alta superfície interna do carvão ativado, onde as moléculas de gás e soluto se movem desde o fluido até o interior da partícula, e se unem na superfície do carvão principalmente por forças de dispersão, de forma que a concentração do gás e do soluto na interface é mais alta do que a do fluido. Como a maior parte da superfície do carvão ativado reside em microporos, são estes os principais responsáveis por sua capacidade de adsorção (RODRIGUES-REINOSO e SÁBIO-MOLINA, 2004). O carvão ativado possui uma área superficial interna na faixa de 500 a 1500 m².g⁻¹ e esta grande área faz deste um efetivo adsorvente (KOUYOUUMDJIEV, 1992).

A adsorção em carvão ativado é um processo bem conhecido para eliminação de contaminantes orgânicos de efluentes líquidos, incluindo águas residuárias coloridas das indústrias têxteis. A adsorção de compostos orgânicos de soluções aquosas sobre carvão ativado é resultado das propriedades hidrofóbicas do adsorvente e /ou alta afinidade dos compostos orgânicos pelo adsorvente (CHANG *et al.*, 1981).

Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CASTILLA, 2004). Nos microporos é onde ocorre intensamente

a adsorção; os microporos estão em forma de espaços dimensionais entre paredes de grafite, ou cristais dimensionalmente planos compostos por átomos de carbono.

Os carvões ativados podem ser obtidos de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita (CLAUDINO, 2003). A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise), do precursor em atmosfera inerte, à temperatura superior a (200°C). É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂, CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. O produto carbonizado geralmente apresenta uma pequena capacidade de adsorção, pois seus interstícios livres são ocupados ou parcialmente bloqueados com carbono desorganizado ou outros produtos da decomposição (RODRIGUES-REINOSO e SÁBIO-MOLINA, 1998; WIGMANS, 1989). A ativação é o processo subsequente à pirólise, e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental, na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se, no processo de ativação, o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.), de acordo com a configuração requerida para uma aplicação específica (SOARES, 2001). Há dois tipos de ativação que são: ativação química, que envolve a impregnação de agentes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor carbonizado e, em seguida o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos, no caso do ZnCl₂, e neutralização, no caso do H₃PO₄), expondo a estrutura porosa do carvão ativado (NASRIN *et al.*, 2000); e a ativação física que consiste na gaseificação do material carbonizado pela oxidação com vapor d'água, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura desses gases, em uma faixa de temperatura entre 800°C e 1.100°C. Durante a ativação, o carbono desorganizado contido no material carbonizado é o primeiro a reagir com os gases do processo de ativação, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes. Um maior desenvolvimento da porosidade depende do mecanismo de remoção de carbono através da formação de sítios ativos (WIGMANS, 1989).

3.5 Ozonização e Adsorção

Em tratamentos simultâneos de ozonização e adsorção em carvão ativado, entende-se que a superfície química do carvão ativado desempenha um papel importante na decomposição do ozônio na água em mais espécies reativas. Além disso, quando se trabalha com compostos orgânicos, o que se prevê é que a capacidade de adsorção do carvão para estes compostos também desempenha um papel-chave durante a ozonização promovida em presença de carvão ativado. Por um lado, a adsorção concorre com a reação de oxidação para a remoção de contaminantes da fase aquosa. Por outro lado, a etapa de adsorção pode desempenhar um papel no mecanismo de ozonização catalítica (FARIA *et al.* 2008).

Qu *et al.* (2007) investigaram o efeito da fibra de carvão ativado, sobre a ozonização de fenol em solução aquosa em um reator de leito fixo e observaram que este processo combinado pode aumentar o rendimento do processo de oxidação significativamente para remoção de fenol e DQO. A eficiência da ozonização aumentou com um aumento na dose de carvão ativado. Verificaram também que o ozônio regenerou eficientemente o carvão, sem que fosse necessário remover o carvão do reator. Através das titulações de Boehm observaram que o processo de ozonização da água pode alterar significativamente a composição da superfície do carvão contendo grupos oxigenados ácidos, conduzindo ao aumento de ácidos carboxílicos, hidroxilas e grupos carbonílicos, com uma ligeira diminuição de lactonas. Além disso, verificaram que este processo pode também aumentar a área total e volume de poros do carvão.

Faria *et al.* (2008) estudaram a ozonização de alguns ácidos carboxílicos, na presença de carvão ativado em diferentes pH e, para fins comparativos, realizaram experimentos de adsorção em carvão ativado, ozonização e ozonização na presença de carvão ativado. Observaram um importante efeito sinérgico entre ozônio e carvão ativado na oxidação do ácido oxálico e o ácido ósmico mostrou-se refratário à oxidação em pH 7. Por outro lado, em pH 3, a mineralização do ácido ósmico foi significativamente aumentada pela presença de carvão ativado. A presença de carvão ativado durante a ozonização aumentou a taxa de degradação de ambos os ácidos carboxílicos conduzindo-os à mineralização. Concluíram ainda que, para ambos os casos, a eficiência da ozonização em carvão ativado diminui com o aumento do pH.

O estudo da ozonização de ácido gálico usando carvão ativado, realizado por Beltrán *et al.* (2006), identificou como subprodutos da ozonização os compostos: peróxido de hidrogênio, ácido ceto-malônico e oxálico. Também relataram que o processo envolve dois principais períodos de reação: o primeiro período, até o completo desaparecimento do ácido gálico, durante o qual as taxas de ozonização são ligeiramente melhoradas pela presença de carvão ativado; o segundo, durante o qual o carvão ativado desempenha um importante papel como promotor, e a mineralização total do conteúdo orgânico da água é assegurada. A remoção da matéria orgânica deve-se à soma das contribuições diretas do ozônio, reações de adsorção durante o primeiro período e de um mecanismo de prováveis radicais livres na superfície envolvendo reações de ozônio e peróxido de hidrogênio sobre a superfície de carvão durante o segundo período. Existe um terceiro período de transição em que a concentração dos subprodutos atinge valores máximos e a ozonização é melhorada devido a ambos os mecanismos de ozonização direta e de radicais livres envolvendo ozônio e adsorção.

Segundo Álvarez *et al.* (2005), o carvão ativado quando é exposto a uma dose moderada de ozônio, pequenas alterações texturais, e grandes modificações químicas na superfície deste são produzidas. Assim, um número de grupos ácidos são formados, a quantidade e natureza dos mesmos são alteradas, dependendo da temperatura do tratamento. À temperatura ambiente (ou seja, 25 °C), são os ácidos carboxílicos altamente dominantes entre os grupos ácidos formados, enquanto que a 100 °C, uma distribuição mais homogênea dos diversos grupos ácidos (ou seja, carboxílico, lactonas, carbonilas e hidroxilas) é observada. Como consequência da oxidação do carvão ativado, o pH_{PZC} diminui até valores ácidos.

Gül *et al.* (2007) investigaram o papel catalisador do carvão ativado granular sobre a degradação e mineralização de dois corantes reativos azóicos (CI Reactive Red 194 (RR194) e CI Reactive Yellow 145 (RY145)) em solução aquosa por tratamento com ozônio. Avaliaram a descoloração da solução aquosa, o desaparecimento do composto original e remoção de DQO e COT. A descoloração das soluções aquosas contaminadas pelos dois corantes diazo sob investigação foi conseguida por meio do tratamento com as soluções de ozônio individualmente. No entanto, tal tratamento não poderia mineralizar as soluções aquosas devido à resistência das estruturas aromáticas à clivagem. Por outro lado, a presença de uma ótima quantidade de carvão ativado granulado catalisa a clivagem dos anéis aromáticos, devido à formação de radicais

hidroxilas, reforçando assim a mineralização das soluções aquosas contaminadas. O grau de remoção COT foi de cerca de 25% quando nenhum carvão ativado granular havia sido utilizado e este valor foi duplicado, na presença do carvão. Os autores concluíram que é preciso ser cauteloso sobre a relação entre o carvão ativado e substratos orgânicos, pois o excesso de carvão inibe a degradação dos corantes orgânicos provavelmente devido à adsorção das espécies reativas.

No próximo capítulo serão apresentadas as metodologias aplicadas para a elaboração desse trabalho.

4 PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho de pesquisa foi realizado utilizando-se as dependências de dois laboratórios, sendo os testes de ozonização e ozonização-adsorção simultâneos realizados na Central de Análises e os ensaios de adsorção no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - EQA do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.1 Proposta de Tratamentos:

- Tratamento 1: consistiu em avaliar a degradação do fenol utilizando o processo de ozonização;
- Tratamento 2: consistiu em avaliar a remoção do fenol utilizando o processo de adsorção;
- Tratamento 3: consistiu em avaliar a degradação-remoção do fenol realizando um pré-tratamento com o processo de ozonização e pós-tratamento com o processo de adsorção;
- Tratamento 4: consistiu em avaliar a degradação-remoção do fenol realizando os processos de ozonização e adsorção simultaneamente.

4.2 Materiais

4.2.1 Reagentes e Soluções

A solução sintética de fenol usada nos experimentos foi produzida a partir de fenol Cristal, PM 94,11, ponto de congelamento mínimo 40,5°C e água no máximo de 0,07%, da marca J. T. Baker.

A solução padrão de fenol foi preparada na concentração de 500 mg.L^{-1} e a partir desta solução foram realizadas as respectivas diluições para obtenção da solução com a concentração desejada.

Os demais reagentes utilizados do trabalho estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Reagentes e marcas utilizados no trabalho.

<i>Reagente</i>	<i>Marca</i>
Ácido Clorídrico - HCl	Nuclear
Hidróxido de Sódio - NaOH	Nuclear
Ácido Sulfúrico - H_2SO_4	Nuclear
Hidróxido de Amônio - NH_4OH	Nuclear
Fosfato de Potássio monobásico anidro - KH_2PO_4	Nuclear
Fosfato de Potássio dibásico anidro - K_2HPO_4	Nuclear
4-Aminoantipirina - $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	Nuclear
Ferricianeto de Potássio - $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Vetec
Trissulfonato índigo de potássio - $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}_3\text{K}_3$	Sigma Aldrich
Dihidrogenofosfato de sódio - NaH_2PO_4	Nuclear
Ácido Fosfórico concentrado - H_3PO_4	Carlo Erba
Dicromato de Potássio - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Nuclear
Sulfato de Prata - Ag_2SO_4	Cennabras
Biftalato de Potássio Padrão - KHP	Nuclear
Iodeto de Potássio - KI	Nuclear
Tiosulfato de Sódio Pentahidratado - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Nuclear
Carbonato de Sódio - Na_2CO_3	Nuclear
Bicarbonato de Sódio - NaHCO_3	Nuclear
Cloreto de Sódio - NaCl	Nuclear

4.2.2 Adsorvente

O adsorvente utilizado neste estudo foi o carvão ativado (obtido de cascas de coco) identificado como “Carbóno 119”, cedido gentilmente pela Indústria Carbomafra.

Este adsorvente foi escolhido para a realização dos ensaios de adsorção devido a sua alta eficiência na remoção de compostos. Segundo pesquisas realizadas por Tavares (2007) com o “Carbono 119”, a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio pode chegar a 192 mg.g^{-1} , para compostos contaminantes presentes em efluentes petroquímicos.

O Carbono 119 é um carvão ativado granulado, de origem vegetal, obtido pelo processo físico de ativação número 119. De acordo com Carbomafra (2006), por ser produzido a partir de casca de coco, é dotado de elevada dureza e densidade, facilitando os processos que necessitam de regenerações sucessivas.

As propriedades físicas do adsorvente são apresentadas na Tabela 5

Tabela 5: Descrição do adsorvente utilizado.

<i>Características do Adsorvente</i>	
Cinza	Máx. de 10%
Umidade	Máx. de 10%
Dureza	Min. 90 %
Densidade Aparente	$0,5 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$

Fonte: Carbomafra (2006).

4.3 Métodos

4.3.1 Geração de Ozônio

O ozônio foi gerado a partir de um gerador de ozônio de fabricação da Trailigaz, modelo LABO-6LO, com capacidade média de produção de $22 \text{ g O}_3/\text{h}$ em concentração de $40 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ a partir de oxigênio (MELO FILHO, 2006). O gás contendo ozônio era direcionado para um rotâmetro que registrava a vazão enviada para as colunas de transferência ou para o dispositivo de determinação da concentração de ozônio.

4.3.2 Sistema de Ozonização

Neste trabalho, o sistema de ozonização foi constituído de: Gerador de Ozônio (ozonizador, Figura 10), coluna de transferência de ozônio com difusores porosos (Figuras 11a e 11b), rotâmetro para gás (Figura 12) e cilindro de gás oxigênio (Figura 13), conforme esquematizado na Figura 14.



Figura 10: Gerador de Ozônio.



(a)



(b)

Figura 11: (a) Coluna de transferência de ozônio, (b) Difusores porosos.



Figura 12: Rotâmetro para gás.



Figura 13: Cilindro de Oxigênio.

A vazão do gás ozônio (Q_g) foi estabelecida em 60 L.h^{-1} , e a concentração de ozônio na fase gasosa era de $37,6 \text{ mg.L}^{-1}$ na entrada da coluna e a vazão de recirculação de líquido (Q_L) foi de $259,2 \text{ L.h}^{-1}$.

A transferência do ozônio para a água foi realizada em reator do tipo coluna de bolha, através de difusores porosos situados na base da coluna, no lado oposto à entrada da água, formando um sistema de contato gás-líquido do tipo contracorrente. A coluna era de vidro, com $1,51 \text{ m}$ de altura e seção circular de $5,8 \text{ cm}$ de diâmetro interno.

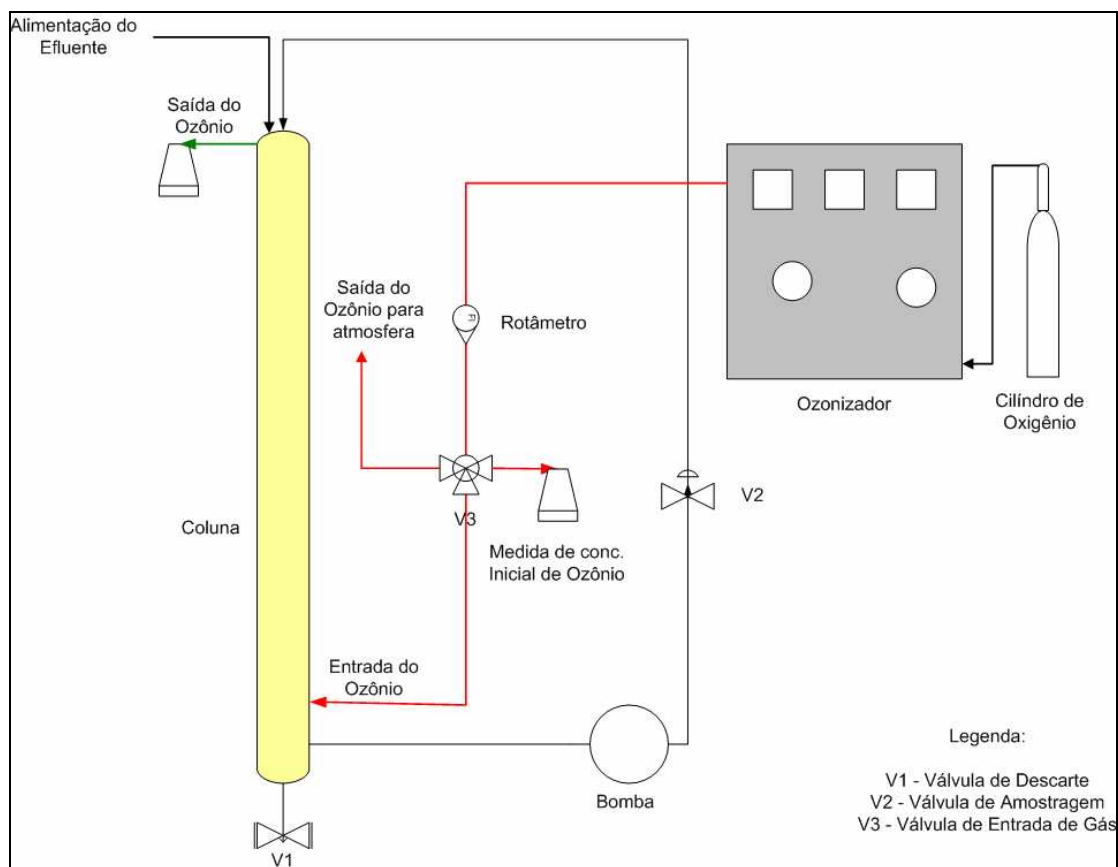


Figura 14: Sistema de ozonização em batelada.

As concentrações de ozônio na fase gasosa foram determinadas pelo método iodométrico (APHA, 1995). A descrição do método é apresentada no Anexo III. A eficiência da transferência foi calculada pela diferença entre a concentração de ozônio afluyente (feed-gas) e a concentração efluente (off-gas) da coluna de transferência (Figura 15a e 15b), conforme a equação 16.

$$Eficiência(\%) = \frac{O_3,feed - O_3,off}{O_3,feed} \times 100 \quad (16)$$

onde:

$E(\%)$ = eficiência de transferência de ozônio para a água;

$[O_3]_{feed-gas}$ = concentração de ozônio afluyente às colunas;

$[O_3]_{off-gas}$ = concentração de ozônio efluente das colunas.

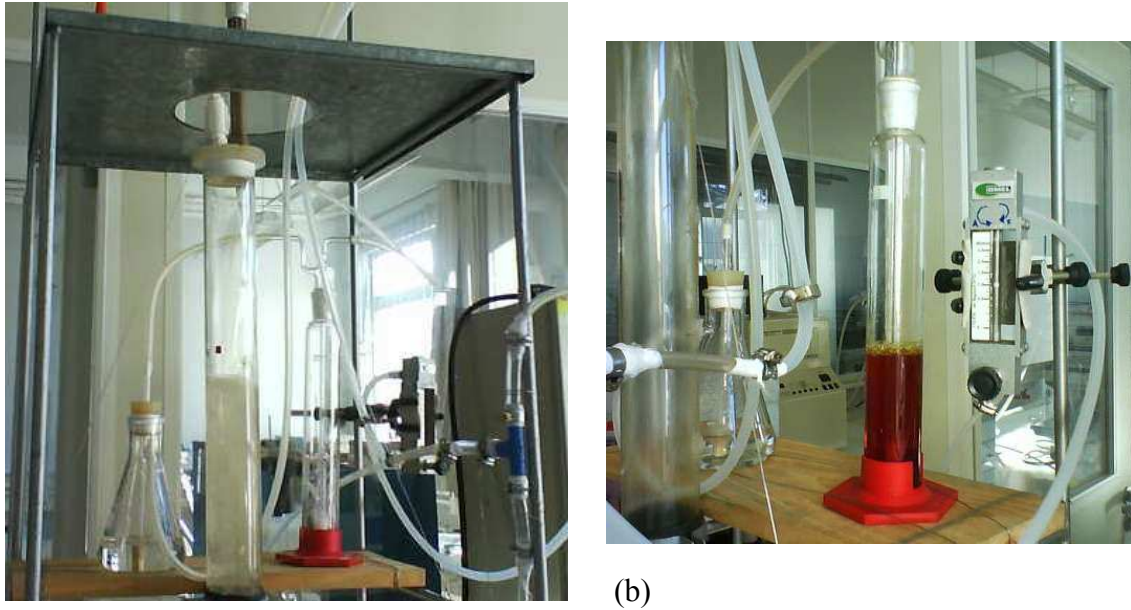


Figura 15: Sistema de medida de concentrações de ozônio na fase gasosa, (a) no início e (b) no final do processo.

A concentração de ozônio transferida para a solução foi então calculada pela equação 17.

$$O_3trans. = \frac{Q_g \times T \times [O_3feed] \times E}{V_L \times 60} \quad (17)$$

onde:

$[O_3]transf$ = concentração de ozônio transferida para a água;

Q_g = vazão do gás afluyente às colunas;

T = tempo de contato nas colunas = V_L/Q_L ;

$[O_3]feed-gas$ = concentração de ozônio afluyente às colunas;

E = eficiência de transferência de ozônio para a água;

V_L = volume de água na coluna.

A concentração de ozônio dissolvido (residual) em água foi determinada pelo método colorimétrico do índigo (APHA, 1995), lido em fotômetro da marca Macherey_nagel, modelo PF-11 17941. A descrição do método é apresentada no Anexo II.

4.3.3 Ensaios de Ozonização – Tratamento 1

4.3.3.1 Experimentos em Batelada

Borbulhou-se ozônio em soluções de volume constante de 5 L e concentração 50 mg.L⁻¹ de fenol com os seguintes pHs: 2, 7, e 10, a fim de degradar o fenol, em uma coluna de bolhas. O gás foi injetado por meio de um difusor poroso situado na base da coluna, gerado a partir de gás oxigênio, através do gerador de ozônio, durante 1; 3; 6; 9; 12; 15; 20 e 25 min. A concentração de fenol foi medida pelo método fotométrico direto (APHA, 1995), descrito no Anexo I, lido em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240, e o pH, depois da ozonização, foi medido em pHmetro Quimis, modelo 400A. A demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico, após refluxo fechado (APHA, 1995). A DQO se relaciona com a quantidade de matéria orgânica suscetível à oxidação por um forte oxidante químico, o dicromato, em meio ácido. O dicromato consumido é convertido em oxigênio equivalente.

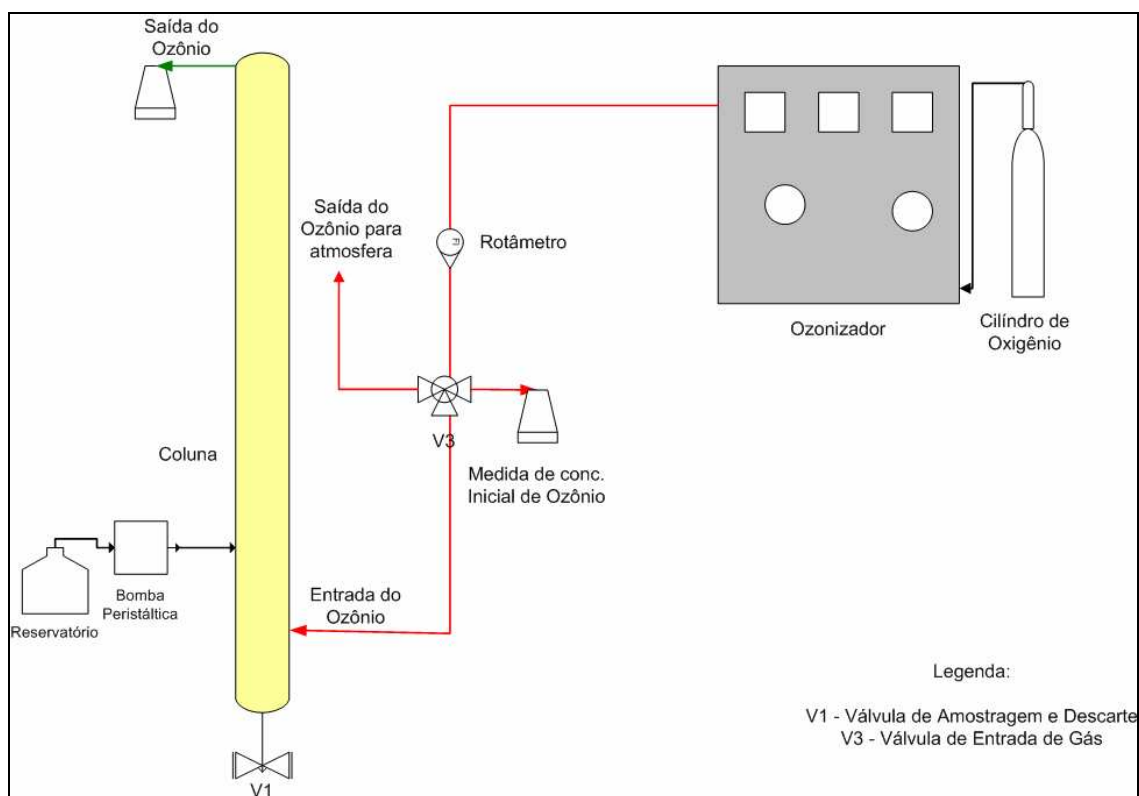
4.3.3.2 Experimentos em Sistema Contínuo

Para os experimentos em sistema contínuo utilizou-se o mesmo sistema de ozonização descrito no item 4.3.2, porém sem a recirculação, e com a ajuda de uma bomba peristáltica da marca Gilson Minipuls 3 para a alimentação do sistema. Também foi alterada a altura do leito e volume de efluente utilizado, conforme características indicadas na Tabela 6.

A altura do leito considerada é definida a partir do ponto de entrada do gás ozônio, na parte de baixo da coluna até o ponto de alimentação do sistema, 8,5 cm acima do ponto de entrada do gás, conforme Figura 16.

Tabela 6: Características do processo de ozonização em sistema contínuo

<i>Característica</i>	<i>Valores</i>
Concentração inicial (mg.L^{-1})	1000
Altura do Leito (cm)	8,5
Diâmetro Interno da Coluna (cm)	5,8
Vazão (L.h^{-1})	1
Temperatura de Operação ($^{\circ}\text{C}$)	25
pH da solução	7,0

**Figura 16:** Sistema de ozonização em sistema contínuo.

A coluna foi primeiramente preenchida com 964 mL de água destilada e, em seguida, ao mesmo tempo, iniciou-se a alimentação com solução de fenol 1000 mg.L^{-1} em $\text{pH} = 7$ e borbulhou-se ozônio no sistema. O gás foi injetado por meio de um difusor poroso situado na base da coluna, gerado a partir de gás oxigênio, através do gerador de ozônio, e de tempos em tempos coletou-se amostras a fim de verificar a concentração de fenol e a DQO restantes na solução. A concentração de fenol foi medida pelo método

fotométrico direto (APHA, 1995) lido em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240. A demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico, após refluxo fechado (APHA, 1995).

4.3.3.3 Determinação do Coeficiente de Transferência de Massa ($K_L a$)

Para a determinação do coeficiente de transferência de massa efetuou-se a ozonização em batelada, para 3 amostras diferentes a fim de avaliar a influência do pH na transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida: 5 L de água destilada, com os pHs ajustados para 2; 7 e 10. Amostras foram coletadas nos seguintes intervalos de tempo: 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 9,0; 10,0 min, e o ozônio dissolvido foi determinado utilizando o método colorimétrico do índigo (APHA, 1995), lido em fotômetro da marca Macherey_nagel, modelo PF-11 17941.

Vários modelos têm sido estudados para descrever a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. Geralmente esses modelos postulam que a concentração em ambas as fases é homogênea com exceção de uma delgada zona em torno da interface gás-líquido.

Para determinar o coeficiente de transferência de massa ($K_L a$), é necessário calcular-se o balanço de massa na fase limitante (fase líquida). Este balanço é descrito na equação 18, que estabelece relações entre as concentrações de ozônio com o tempo.

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a C_L^{sat} - K_L a C_L - K_d C_L \quad (18)$$

onde:

$K_L a$ = coeficiente de transferência de massa para a fase líquida (min^{-1});

C_L^{sat} = concentração de saturação do ozônio no líquido em mg.L^{-1} , nas condições de operação (temperatura (T) e pressão parcial do ozônio (ρ_{O_3}));

C_L = concentração de ozônio na solução, em mg.L^{-1} ;

K_d = constante de decomposição do ozônio, em min^{-1} ;

t = tempo de ozonização, em min.

Cálculos para obter a equação de ajuste para determinação do $K_L a$:

$$\frac{dC_L}{dt} = -C_L(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat} \quad (19)$$

$$\frac{dC_L}{-C_L(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat}} = dt \quad (20)$$

$$u = -C_L(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat} \quad (21)$$

$$du = -(K_L a + K_d)dC_L \quad (22)$$

$$dC_L = \frac{-du}{(K_L a + K_d)} \quad (23)$$

$$\frac{-du}{(K_L a + K_d)u} = dt \quad (24)$$

$$\int \frac{-du}{(K_L a + K_d)u} = \int dt \quad (25)$$

$$\ln u = -(K_L a + K_d)t + c_1 \quad (26)$$

Considerando $t = 0 \rightarrow C_L = C_{L0}$

$$u = -C_{L0}(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat} \quad (27)$$

$$c_1 = \ln[-C_{L0}(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat}] \quad (28)$$

Assim obtém-se que:

$$\begin{aligned} & \ln[-C_L(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat}] - \ln[-C_{L0}(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat}] = -(K_L a + K_d)t \\ & \frac{-C_L(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat}}{-C_{L0}(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat}} = \exp[-(K_L a + K_d)t] \end{aligned} \quad (29)$$

Considerando que, sob condições hidrodinâmicas, de pH e temperatura constantes, o K_d tende a zero ($K_d = 0$), obtém-se:

$$\frac{C_L^{sat} - C_L}{C_L^{sat} - C_{L0}} = \exp[-K_L a t] \quad (30)$$

onde:

C_L = concentração de ozônio no instante t ;

C_L^{sat} = concentração de saturação equivalente à concentração de equilíbrio;

C_{L0} = concentração inicial;

$K_L a$ = coeficiente de transferência de massa;

t = tempo de ozonização.

Os resultados experimentais foram ajustados com a equação 31, onde os parâmetros da equação foram obtidos no programa OriginPro, versão 5.0.

$$C_L = C_L^{sat} - (C_L^{sat} - C_{L0}) \exp[-K_L a t] \quad (31)$$

$$y = a - (a - b) \exp[-Kx] \quad (32)$$

4.3.4 Preparação do Adsorvente

Primeiramente o carvão foi peneirado para se obter uma granulometria na faixa de 14 a 20 mesh; em seguida foi lavado com água destilada para remover a poeira e outras impurezas e depois seco em estufa, TECNAL, a 100°C por um período de 4 horas. Depois o carvão foi armazenado em tubos plásticos e utilizado para a primeira adsorção.

4.3.5 Caracterização do Adsorvente

A caracterização textural (Área Superficial, Porosidade, volume de poros) foi realizada no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da USP, através da adsorção de N_2 a 77K em aparelho volumétrico multi-ponto automático (Autosorb 1C – Quantachrome).

A Caracterização da Superfície dos Carvões Ativados foi obtida através da Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), equipada com EDAX

(espectrometria de energia dispersiva de raios-X), realizada pelo aparelho de MEV da Marca Phillips XL30, no Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. Esta análise fornece os espectros dos carvões, assim como as fotografias de superfície dos mesmos. O MEV é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas das amostras através da emissão de Raios-X. O MEV fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando assim a identificação de praticamente qualquer elemento presente na amostra.

O pHpcz, denominado ponto de carga zero, foi obtido pela mistura de 0,1 g de carvão com 50 mL de solução padronizada de NaCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, em 9 frascos Erlemmeyers, onde foram adicionadas quantidades adequadas de HCl e NaOH para obter os seguintes valores de pH: 2,5; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 e 11,0. A mistura foi agitada em Shaker da Marca DIST, permanecendo em agitação por 24 horas e à temperatura ambiente. Após 24 horas, mediu-se o pH de equilíbrio em pHmetro Quimis, modelo 400A. O pHpcz é o pH no qual o valor inicial coincide com o valor final. Os carvões podem apresentar caráter ácido, básico ou neutro, dependendo do pHpcz encontrado.

A determinação dos grupos funcionais da superfície seguiu o método titulométrico de Boehm, onde 10 g de amostra de carvão foi colocada em contato com 50mL das seguintes soluções 0,1N: NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 e HCl. Os frascos foram selados e agitados em Shaker por 24 horas. Após este período, uma alíquota de 10mL foi filtrada, onde o excesso de base ou ácido foi titulado com HCl (0,1N) e NaOH (0,1N), respectivamente. O número de grupos ácidos presentes na superfície do sólido foi determinado, considerando-se que NaOH neutraliza todos os grupos ácidos presentes no mesmo, entre eles, os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos; Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e NaHCO_3 neutraliza somente os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos foi calculado da quantidade de HCl que reagiu com o carvão.

4.3.6 Ensaios de Adsorção – Tratamento 2

4.3.6.1 Determinação das condições Experimentais de Adsorção

Para estudar o processo de adsorção, é preciso determinar as melhores condições experimentais de pH e massa de adsorvente a ser utilizada no trabalho. Para esta determinação de pH ideal, os experimentos foram conduzidos em batelada à temperatura de 25 °C, onde quantidades de amostra de carvão conhecidas (0,5g) eram adicionadas em frascos plásticos, tubo de centrífuga, com mesmo volume de solução (50mL) e mesma concentração de adsorbato (50mg. L⁻¹), alterando os valores de pH na faixa entre 2 a 10. Para a correção do pH, soluções de NaOH e HCl 0,1N foram usadas. Os frascos eram agitados em shaker (150 rpm) da marca DIST onde permaneciam por 24 horas. Ao final deste período, as amostras eram recolhidas, centrifugadas e a concentração de fenol era medida pelo método fotométrico direto (APHA, 1995) lido em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240, avaliando deste modo a melhor faixa de pH para conduzir os experimentos.

Ao estudar a dosagem necessária da massa de carvão para remover o adsorbato em estudo, os experimentos foram conduzidos com mesmo volume de solução (50mL), mesma concentração de fenol (50mg. L⁻¹), mesmo pH ideal obtido do estudo anterior, adicionando diferentes quantidades de amostra de carvão (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75g).

4.3.6.2 Experimentos Cinéticos

Os experimentos cinéticos foram realizados com massa conhecida de carvão (0,3g), em contato com uma solução de fenol (volume de 50mL), ajustados em pH 5,0, sendo que os experimentos se estenderam por 14 horas a 25 °C sob agitação (150 rpm), em shaker da marca DIST. Os experimentos foram realizados em frascos “tubo de centrífuga” em duplicata, onde que, para cada ponto a ser coletado em função do tempo, havia um tubo respectivo e, de tempos em tempos, os tubos eram retirados da agitação,

as amostras eram centrifugadas e analisadas quanto ao teor de fenol pelo método fotométrico direto (APHA, 1995).

A análise de cada alíquota retirada e seu respectivo intervalo de tempo possibilita a construção da curva cinética (concentração x tempo) e, conseqüentemente, a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção, bem como um estudo cinético para determinar de que forma ocorre a adsorção na superfície do carvão. O equilíbrio de adsorção é atingido quando o valor da concentração da solução permanece constante com o passar do tempo, ou seja, quando a solução se encontra em equilíbrio com o adsorvente.

4.3.6.3 Experimentos de Equilíbrio

O estudo de um processo de adsorção requer conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que este é alcançado. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais se utilizam para avaliar a capacidade do carvão ativado para adsorver uma molécula determinada.

Amostras contendo diferentes concentrações pré-determinadas de adsorbato (30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 110 mg.L⁻¹), em pH 5,0, foram transferidas volumetricamente (50 mL) para os frascos de adsorção (tubos de centrifuga), contendo massas constantes de adsorvente (0,3g). Os frascos foram mantidos em agitação por 24 horas, para garantir que o equilíbrio fosse garantido. Atingido o equilíbrio, alíquotas de cada frasco foram retiradas e quantificadas mediante método fotométrico direto (APHA, 1995). Todos os pontos foram realizados em duplicata. Frascos de controle foram feitos, para avaliar a perda de fenol da solução por volatilização e para checar a existência de contaminantes orgânicos no adsorvente.

A quantidade de fenol removida por unidade de massa de adsorvente foi calculada pela Equação 33.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (33)$$

Onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg.g^{-1});

C_0 = concentração de adsorbato inicial (mg.L^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do adsorbato (mg.L^{-1});

V = volume da solução (L);

W = massa de adsorvente (g).

Os dados experimentais da variação da concentração do soluto adsorvido na fase sólida adsorvente em função da concentração de equilíbrio na fase fluida foram ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz.

Os parâmetros da isoterma de Langmuir, q_m e K_L , foram encontrados a partir da linearização da equação de Langmuir. A partir do gráfico $1/q_e$ versus $1/C_e$, os valores de q_m e K_L são retirados dos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich, K_F e n , foram retirados do gráfico $\log q_e$ versus $\log C_e$. Os coeficientes linear e angular da reta fornecem os valores de K_F e n , respectivamente. Os parâmetros da isoterma de Radke & Prausnitz foram gerados pelos gráficos q_e versus C_e no programa OriginPro, versão 5.0.

4.3.6.4 Experimentos em Coluna

As curvas de ruptura, chamadas de *breakthrough*, fornecem o comportamento da adsorção sobre o adsorvente em uma coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação (equilíbrio). Essa curva é freqüentemente utilizada em estudos de adsorção quando se necessita obter dados fundamentais para auxiliar no projeto da unidade industrial e na avaliação de seu desempenho com relação a diferentes adsorventes e parâmetros de operação.

A coluna de vidro de 5,8 cm de diâmetro interno e 6,6 cm de diâmetro externo foi preenchida com o adsorvente cuja massa era conhecida. O efluente sintético foi bombeado de um reservatório, por uma bomba peristáltica da marca Gilson Miniplus 3, com fluxo descendente, conforme ilustrado na Figura 17. As amostras eram coletadas manualmente em determinados intervalos de tempo, que variavam progressivamente até que ocorresse a saturação do leito de carvão.

Para calcular a capacidade máxima adsorvida, define-se o tempo estequiométrico, como o tempo equivalente para que um degrau de concentração na entrada da coluna apareça como um degrau da saída da mesma. O tempo estequiométrico é obtido experimentalmente através dos dados da curva de ruptura. A partir do tempo estequiométrico é calculado o valor da capacidade de adsorção de leito fixo pela Equação 36.

O tempo estequiométrico é calculado pela Equação 34 (Soares, 2001):

$$t_{st} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (34)$$

onde:

t_{st} = tempo estequiométrico (h)

C_0 = concentração inicial do efluente a tratar (mg.L^{-1});

C = concentração de equilíbrio no ponto coletado (mg.L^{-1});

Para calcular a quantidade máxima adsorvida é necessário fazer um balanço de massa: (massa de soluto adsorvida no sólido) = (massa de soluto total retida na coluna) – (massa de soluto na fase aquosa dentro da coluna).

$$q\rho V(1 - \varepsilon) = QC_0 t_{st} - \varepsilon C_0 V \quad (35)$$

$$q = \frac{QC_0 t_{st}}{\rho V(1 - \varepsilon)} - \frac{\varepsilon C_0}{\rho(1 - \varepsilon)} \quad (36)$$

onde:

q = capacidade de adsorção em leito fixo (mg.g^{-1});

V = volume da coluna (L);

C_0 = concentração inicial do efluente a tratar (mg.L^{-1});

Q = Vazão de Alimentação (L.h^{-1});

t_{st} = tempo estequiométrico (h);

ρ = Densidade real do sólido (g.L^{-1});

ε = Porosidade.

As características dos ensaios de adsorção em coluna, para o carvão ativado, estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Características dos ensaios de adsorção em coluna

<i>Característica</i>	<i>Adsorvente</i>
Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	1000
Altura do Leito (cm)	8,5
Massa de Adsorvente (g)	133
Diâmetro Interno da Coluna (cm)	5,8
Vazão (L.h ⁻¹)	1
Temperatura de Operação (°C)	25
Densidade Real (g.mL ⁻¹)	1,25
Porosidade	0,6
pH da solução	7,0

Após o empacotamento da coluna, colocou-se água destilada dentro da coluna de adsorção, ficando no sistema por até 15 minutos para a retirada de gases que estão dentro do carvão ativado. Este procedimento é para evitar que o leito se quebre durante a passagem do efluente, no instante inicial, criando caminhos preferenciais. Em seguida iniciou a alimentação com o efluente sintético, preparado no laboratório, e passou então a contar o tempo, sendo que de tempos em tempos coletou-se amostras para verificar a concentração do fenol e a DQO. O experimento foi realizado até a completa saturação do carvão, ou seja, a concentração de alimentação foi aproximadamente igual à concentração na saída da coluna, até que a relação C/C_0 tendesse a 1.

4.3.7 Tratamentos Sequenciais (Pré-Ozonização e Pós-Adsorção) – Tratamento 3

O pré-tratamento com ozonização foi realizado da mesma forma discutida nos itens 4.3.2 e 4.3.3.1, porém o tempo de tratamento para 5 L de solução de fenol 50 mg.L⁻¹ em pH = 2, solução de fenol 50 mg.L⁻¹ em pH = 7, solução de fenol 50 mg.L⁻¹ em pH =

10, foi de 3; 6 e 9 min, respectivamente. Após o pré-tratamento os efluentes foram acondicionados em frascos de vidro para posterior tratamento com adsorção.

Para avaliar o pós-tratamento com processo de adsorção foram realizados ensaios de cinética dos efluentes ozonizados com carvão ativo com massa conhecida de carvão (0,3g), em contato com o efluente ozonizado (volume de 50mL), sendo que os experimentos se estenderam até atingir o equilíbrio, a 25 °C sob agitação (150 rpm) em shaker da marca DIST. Os experimentos foram realizados em frascos tubo de centrifuga, em duplicata, onde para cada ponto a ser coletado com tempo havia um tubo respectivo e, de tempos em tempos, os tubos eram retirados da agitação, as amostras eram centrifugadas e analisadas para fenol pelo método fotométrico direto (APHA, 1995).

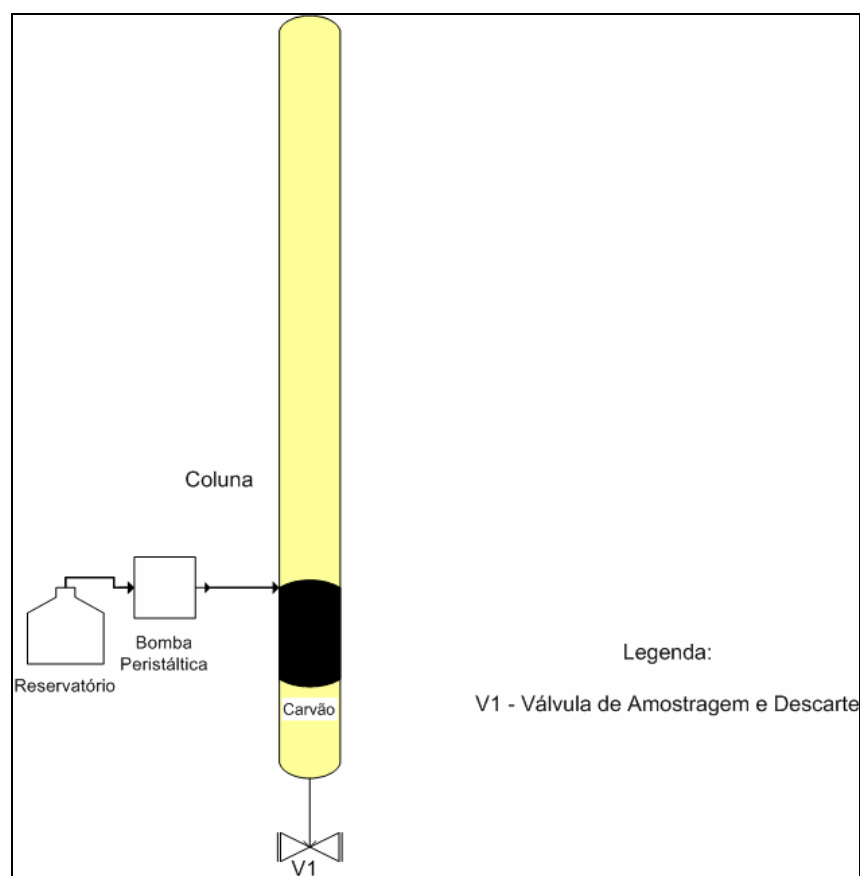


Figura 17: Sistema de adsorção em leito fixo.

4.3.8 Tratamentos Simultâneos (Ozonização e Adsorção) – Tratamento 4

A instalação experimental consistiu em uma coluna de vidro, que tinha 5,8 cm de diâmetro e 1,51 m de comprimento, conforme descrito no item 4.3.2. A transferência do ozônio para a água foi realizada através de difusores porosos situados na base da coluna, no lado oposto à entrada da água, formando um sistema de contato gás-líquido do tipo contracorrente, conforme observado na Figura 18.

A coluna foi preenchida com 133 g de carvão ativo, onde a altura do leito foi 8,5 cm e, em seguida, a coluna foi completada com água destilada. A altura do leito considerada é definida a partir do ponto de entrada do gás ozônio, na parte debaixo da coluna até o ponto de alimentação do sistema, 8,5 cm acima do ponto de entrada do gás. Os experimentos deram-se de forma contínua a 25°C, sendo que, no mesmo instante que iniciou a alimentação do sistema com solução de fenol 1000 mg.L⁻¹, em pH 7, na vazão de 1 L.h⁻¹, iniciou-se também o borbulhamento de gás ozônio na parte inferior da coluna. De tempos em tempos coletaram-se amostras a fim de verificar a concentração de fenol e a DQO restantes na solução.

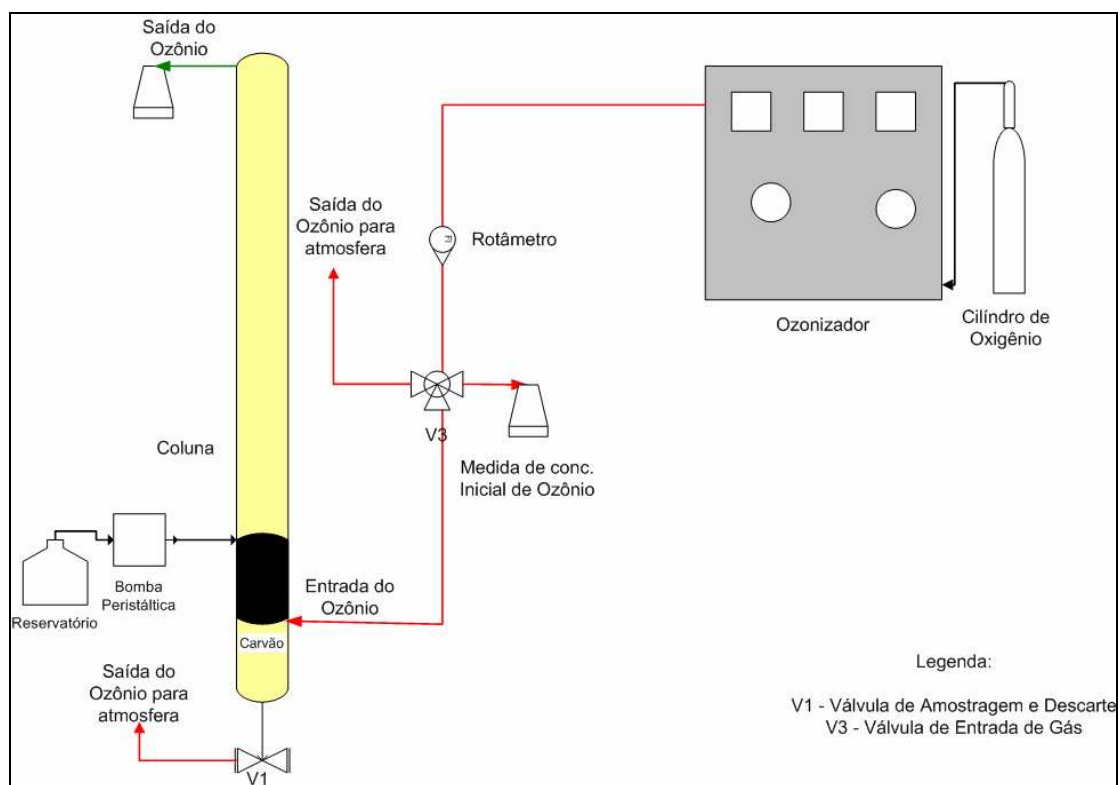


Figura 18: Sistema dos processos simultâneos de ozonização e adsorção.

No próximo capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no presente trabalho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Eficiência de Transferência de Massa

Para determinação da dosagem de ozônio, borbulhou-se O_3 em solução de KI 2% durante 5 minutos; em seguida titulou-se com $Na_2S_2O_3$ 0,1 N. A dosagem obtida na entrada da coluna foi de $37,63 \text{ mg } O_3 \text{ L}^{-1}$, utilizando uma potência de 50 W, e uma vazão de gás de 60 L h^{-1} . Os dados de eficiência de transferência de massa do ozônio e o ozônio transferido para a solução de fenol, em diferentes pHs, seguem na Tabela 8. Observa-se que, para pH ácido (pH=2), obtém-se uma maior eficiência e, conseqüentemente, uma maior concentração de ozônio é transferida para a solução. Isso ocorre devido à maior estabilidade do ozônio em pHs ácidos, pois a iniciação da decomposição do ozônio é acelerada aumentando o pH. Como a solubilidade do ozônio varia pouco com o pH, considerando a concentração de ozônio no gás, a concentração de saturação do ozônio a 25°C é de $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$, conclui-se que, em meio alcalino, está ocorrendo a decomposição do ozônio em espécies mais reativas, como por exemplo os radicais hidroxilas.

Tabela 8: Dados de eficiência de transferência de massa.

	pH=2	pH=7	pH=10
Eficiência (%)	82,19	75,82	75,02
O_3 transferido (mg L^{-1})	7,16	6,60	6,53

5.2 Tratamento 1

5.2.1 Ozonização em Batelada

A Figura 19 mostra a remoção de fenol pelo processo de ozonização estudada em diferentes pHs. Após 6 min, a eficiência de remoção de fenol em meio alcalino (pH 10) foi de 57%, sendo que, em menos de 20 min de tratamento, 99,7% do fenol foi degradado. Em meio ácido (pH 2), observou-se 49% de remoção do contaminante em 6 min de tratamento, e em pH neutro (pH 7), 53,8% de remoção para o mesmo tempo de ozonização. Para 25 min de ozonização, a eficiência de remoção para pH ácido foi de 99,1%, e 99,2%, para pH neutro.

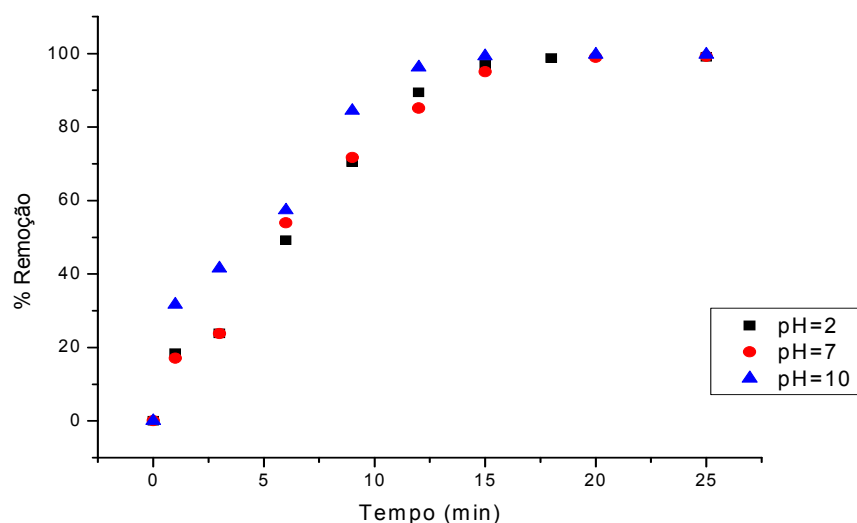


Figura 19: Remoção de Fenol em diferentes pHs ($[\text{fenol}]_{\text{inicial}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

Fenóis são ácidos orgânicos fracos, facilmente desprotonados em meio alcalino, o que leva à formação do ânion fenolato. Com a desprotonação do fenol ($\text{pK}_a = 10$), a velocidade da reação de ozonização aumenta, o que pode ser demonstrado pela diferença existente entre as constantes reacionais ozônio-fenol ($1,3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ gmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e ozônio-ânion fenolato ($1,4 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ gmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), segundo Pines e Reckhow (2002). As diferenças entre as velocidades reacionais ocorrem devido a dois fatores: aumento da

concentração dos íons hidroxila em meio alcalino (capazes de iniciar a decomposição do ozônio) e aumento da carga negativa do composto orgânico (formação do ânion fenolato), o que o torna mais reativo.

Os valores apresentados de constante de velocidade foram obtidos da literatura, descritos por uma cinética de segunda ordem, onde apresenta dependência da concentração de fenol e da concentração de ozônio na solução. Porém neste trabalho observou-se um melhor ajuste para cinética de primeira ordem, conforme Figura 20, demonstrando que o processo de degradação depende apenas da concentração do fenol. As constantes de velocidade obtidas foram de $0,2147 \text{ min}^{-1}$ para pH 2; $0,2119 \text{ min}^{-1}$, para pH 7 e $0,2686 \text{ min}^{-1}$, para o pH 10, mostrando uma maior velocidade de degradação para o pH 10, porém menor que a encontrada na literatura.

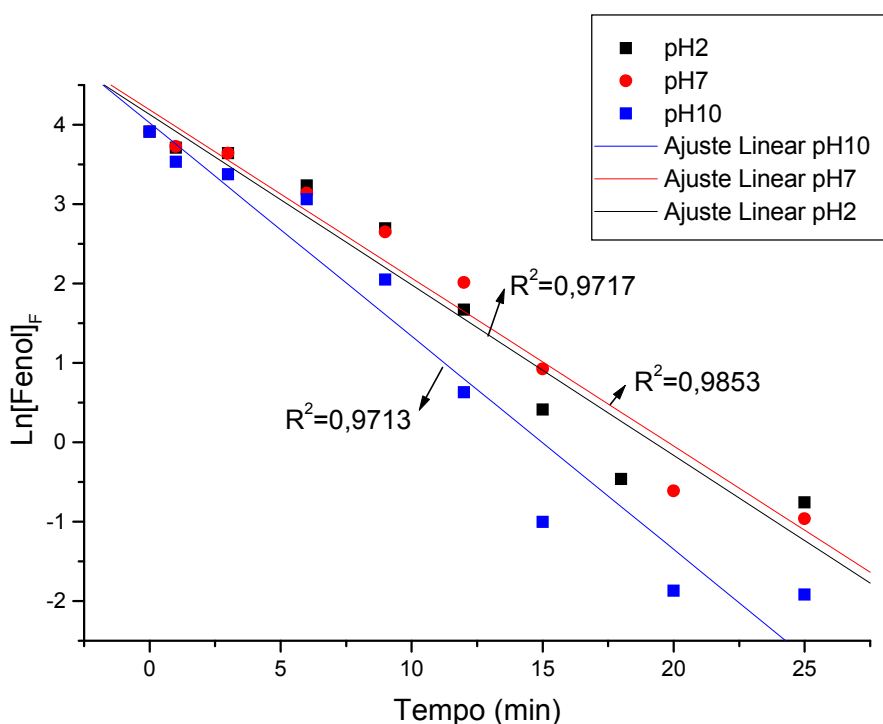


Figura 20: Ajuste cinético de primeira ordem ($\ln[F] = \ln[F_0] - kt$) na degradação de fenol em diferentes pHs.

A variação do pH do meio reacional em função do período de ozonização é mostrada na Figura 21. Os resultados indicam que, independentemente do pH utilizado,

compostos ácidos são formados, principalmente nos instantes iniciais do tratamento, o que é facilmente observado no processo O_3 /pH 10.

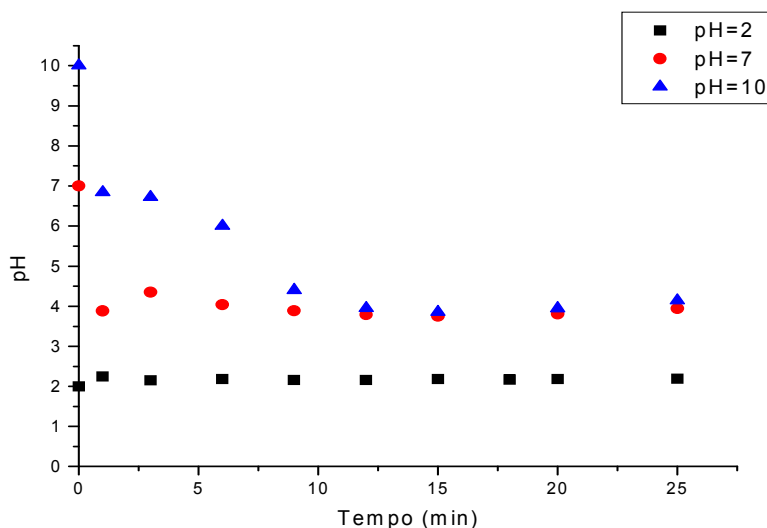


Figura 21: Variação do pH em função do tempo nos processos de ozonização estudados.

Os valores de DQO também apontam para a crescente remoção de matéria orgânica durante a ozonização, visto que a DQO apresentou tendência decrescente com o tempo do experimento, como pode ser observado na Figura 22. A degradação da matéria orgânica foi maior para pH 10, seguida para pH 7 e pH 2, pois com 30 min de tratamento a carga orgânica restante nas amostras de pH 10 foi de $32,4 \text{ mg.L}^{-1}$, de pH 7 foi de $49,8 \text{ mg.L}^{-1}$ enquanto que para pH 2 foi de $94,6 \text{ mg.L}^{-1}$. Isto mostra que houve uma remoção de 72,2%, 58,2% de matéria orgânica para os pHs 10 e 7, respectivamente, e para pH 2 houve um aumento da carga orgânica, que pode ter sido ocasionado devido a erro experimental na metodologia de determinação de DQO, pois não houve correção de pH antes da análise, para que pudesse ser observada a influência do pH.

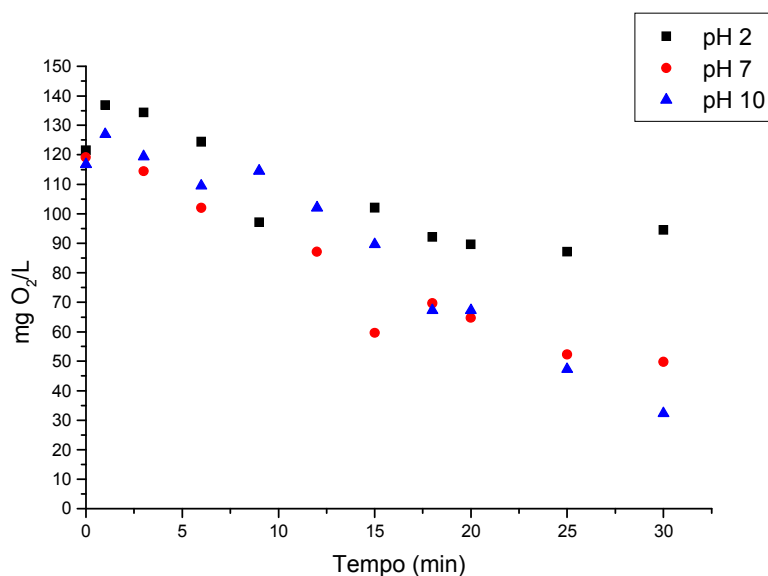
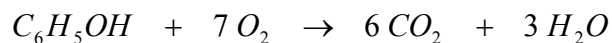
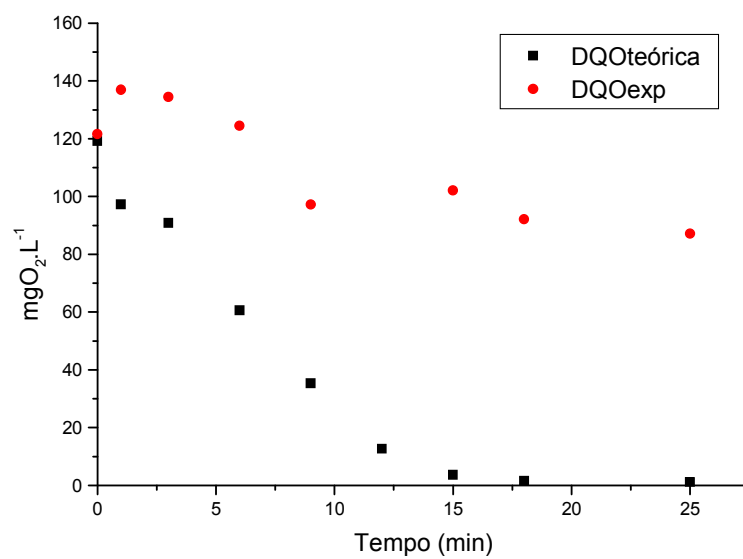


Figura 22: Variação da DQO em função do tempo nos processos de ozonização estudados.

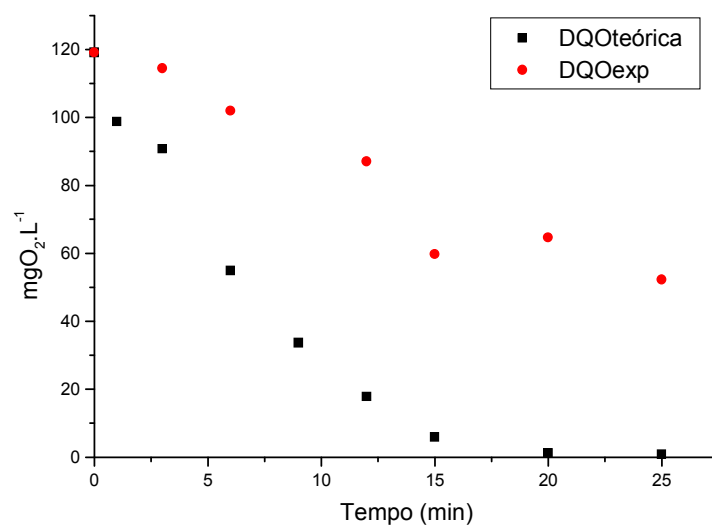
As Figuras 23a, 23b e 23c mostram a diferença entre a DQO teórica, calculada utilizando os valores de concentração de fenol residual através da equação:



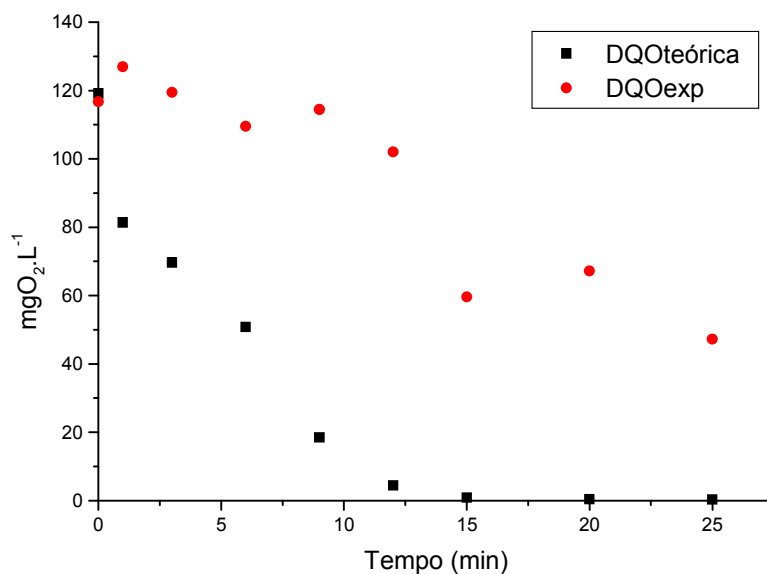
e a DQO obtida experimentalmente. Pode-se confirmar que há a formação de outros compostos orgânicos que são mais resistentes à oxidação, pois a DQO teórica referente à concentração residual do fenol na solução mostra que a DQO deveria ser reduzida se apenas o fenol fosse responsável pela carga orgânica da solução.



(a)



(b)



(c)

Figura 23: Variação da DQO teórica e DQO experimental em função do tempo para experimento em batelada, (a) em pH 2, (b) em pH 7 e (c) em pH 10.

5.2.2 Ozonização em Sistema Contínuo

A Figura 24 apresenta a variação de concentração de fenol final por concentração inicial e DQO por tempo de ozonização. Observa-se um aumento na concentração de fenol e de DQO porque o processo teve início com a coluna completada com água destilada e somente após o início da ozonização é que, concomitantemente, a coluna foi alimentada com solução de fenol 1000 mg.L⁻¹. Este procedimento foi adotado para poder comparar com os resultados do tratamento simultâneo de adsorção e ozonização, e de adsorção em sistema contínuo, que será discutido no tópico 5.6.

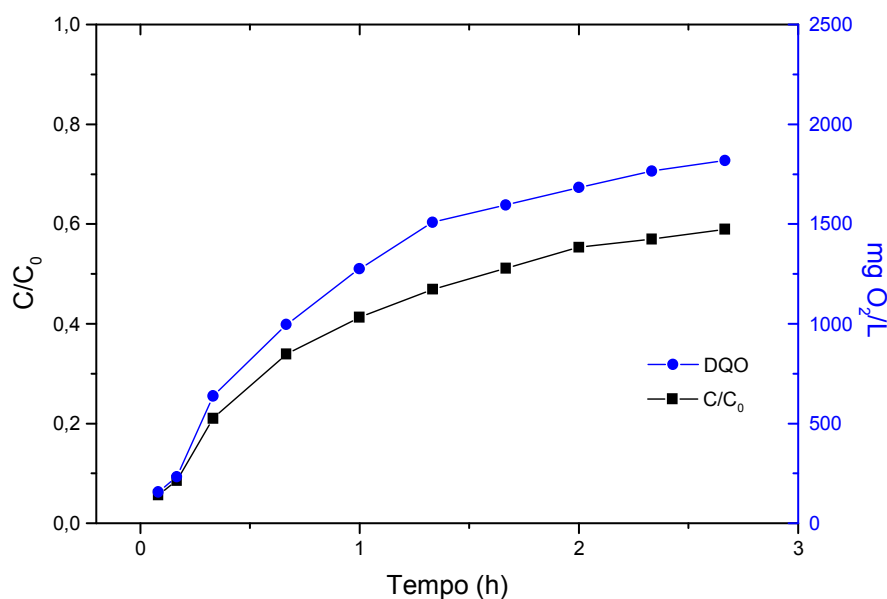


Figura 24: Variação de C/C_0 e DQO com tempo de ozonização.

Pela análise da Figura 24 observa-se que a concentração de fenol tende a alcançar o equilíbrio, onde C/C_0 tende assintoticamente ao valor 0,6, e a DQO ao valor de 1900 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Esses valores de concentração e DQO são altos, o que mostra a necessidade de um tratamento seqüencial, ou até mesmo simultâneo para que este efluente possa ser descartado de acordo com as legislações pertinentes.

Comparando-se a DQO teórica com a obtida experimentalmente observa-se que o valor de DQO teórica para a solução inicial de fenol com concentração de 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ é 2382,98 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, e o valor obtido experimentalmente foi de 2522,43 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. A Figura 25 mostra esta comparação para todos os resultados experimentais, onde se observa também a formação de compostos orgânicos resistentes à oxidação, principalmente depois dos períodos iniciais onde a DQO teórica e a experimental são praticamente iguais, pois não houve ainda a formação de outros compostos orgânicos na solução.

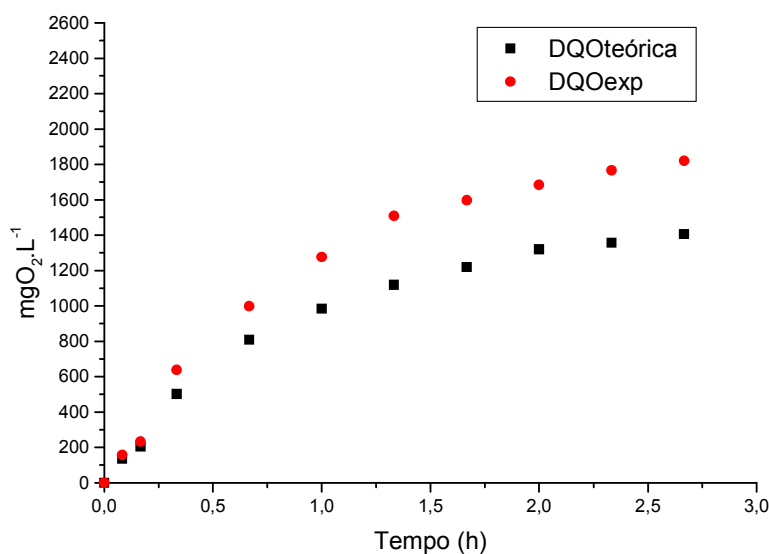
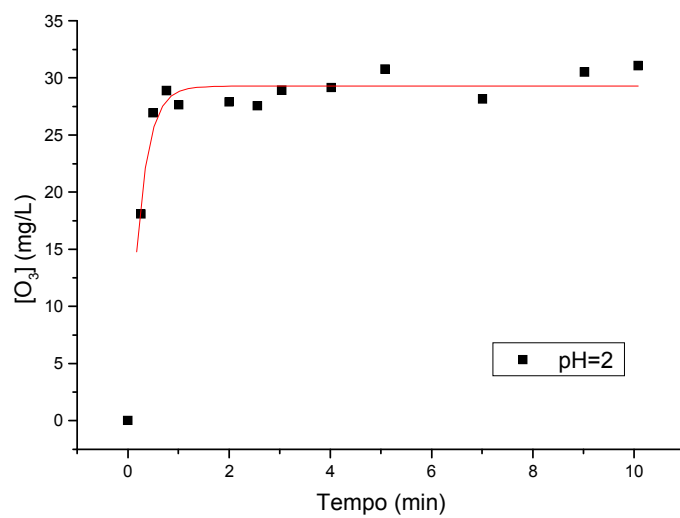


Figura 25: Variação da DQO teórica e DQO experimental em função do tempo para experimento em sistema contínuo de ozonização.

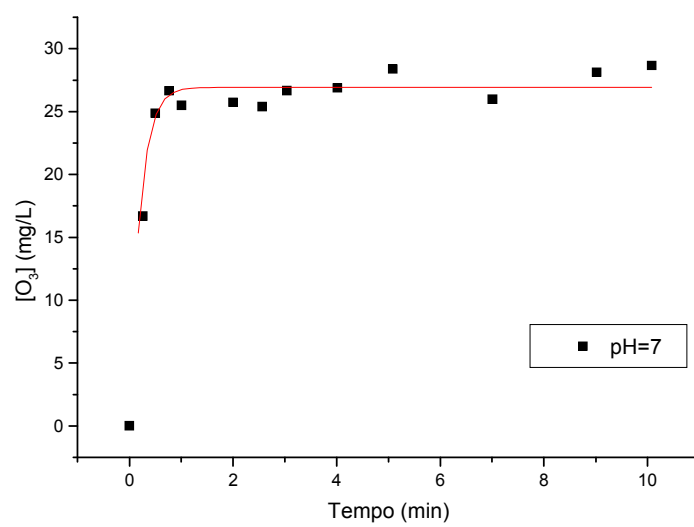
5.2.3 Determinação do Coeficiente de Transferência de Massa (K_{La})

Os valores de K_{La} são de grande interesse para a caracterização do sistema de ozonização. A partir de tais valores podem-se estabelecer comparações de processos realizados em diferentes condições reacionais.

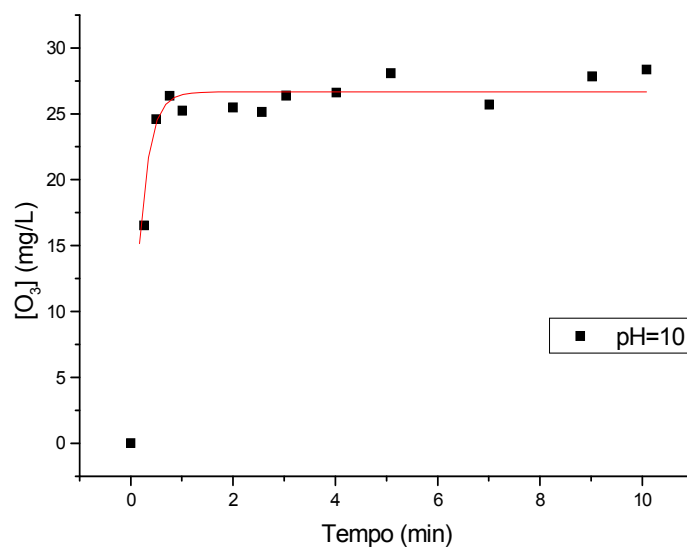
Nos experimentos de determinação do K_{La} , utilizou-se água destilada com pHs ajustados para: 2, 7 e 10, a fim de verificar a capacidade do sistema de transferir ozônio para a solução em diferentes pHs. As Figuras 26a, 26b e 26c mostram os valores de concentração de ozônio dissolvido com o tempo de exposição do meio aquoso a este gás.



(a)



(b)



(c)

Figura 26: Variação da concentração de ozônio no meio aquoso em função do tempo, (a) em pH 2, (b) em pH 7 e (c) em pH 10.

Este comportamento exponencial foi ajustado pela equação 31, onde se obteve os valores de K_La de 4,12, para pH 2 e de 4,93, para pHs 7 e 10. Observa-se que para pH ácido, onde ocorre uma maior transferência de ozônio para solução, o valor de K_La é menor que o valor para pHs neutro e básico, o que está de acordo com a equação, pois quanto menor o valor de K_La maior a concentração de ozônio transferido.

Mahmoud (2006) realizou o mesmo experimento e obteve um valor de K_La de 2,20 para a vazão de gás ozônio de 68,4 L.h⁻¹, em pH 3 e para um reator com capacidade para 500 mL de efluente. A diferença nos resultados se dá primeiramente devido à diferença da vazão de gás, que neste trabalho foi de 60 L.h⁻¹, mas também devido ao pH, temperatura, pois causa influência na concentração de saturação do ozônio na solução, geometria e configuração do reator.

5.3 Caracterização do Adsorvente

A química superficial dos adsorventes foi identificada seguindo determinação do método de Boehm. O ponto de carga zero (pH_{pcz}) também foi determinado. A Tabela 9 apresenta a caracterização química dos adsorventes.

Tabela 9: Caracterização química do material adsorvente.

<i>Análises</i>		<i>Carvão</i>
pH_{pcz}		7,3
Grupo Funcionais (mEq.g/100g sólido)	<i>GAT</i>	3,5313
	<i>GBT</i>	9,3515
	<i>AC</i>	n.d*
	<i>La</i>	0,3582
	<i>F</i>	3,1730

*n.d não detectado

Com relação aos grupos funcionais, observou-se que o carvão apresentou caráter neutro a básico, pois os grupos básicos totais foram encontrados em maior quantidade que os grupos ácidos totais. Entre os grupos superficiais ácidos, os grupos carboxílicos não foram identificados no carvão estudado, enquanto que grupos fenólicos foram detectados em maior quantidade. O carvão ativo pode ser considerado neutro por apresentar $\text{pH}_{\text{pcz}} = 7,3$.

A Figura 27 fornece o espectro da amostra de carvão ativado antes da adsorção obtido por espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDAX) no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

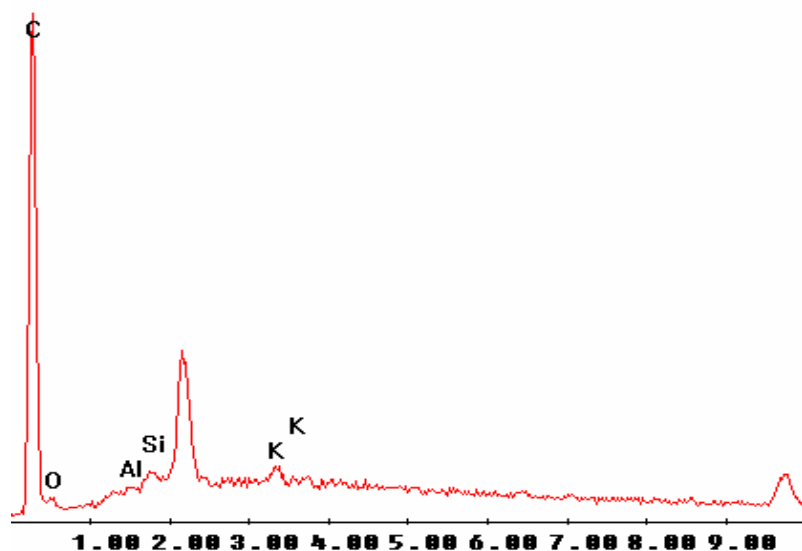


Figura 27: Análise qualitativa das amostras de adsorvente do carvão virgem.

Pode-se identificar na amostra analisada a presença dos elementos carbono, oxigênio, alumínio, silício e potássio. A quantificação desses elementos é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10: Quantificação da análise química do carvão ativado utilizando *MEV*.

<i>Elemento</i>	<i>% Massa</i>	<i>% Átomo</i>
Carbono	85,15	90,55
Oxigênio	8,96	7,15
Alumínio	0,78	0,37
Silício	2,01	0,92
Potássio	3,10	1,01

As Figuras 28a, 28b e 28c mostram as microscopias de varredura eletrônica do carvão ativo antes do processo de tratamento, em ampliações de 30, 250, 1000 vezes.

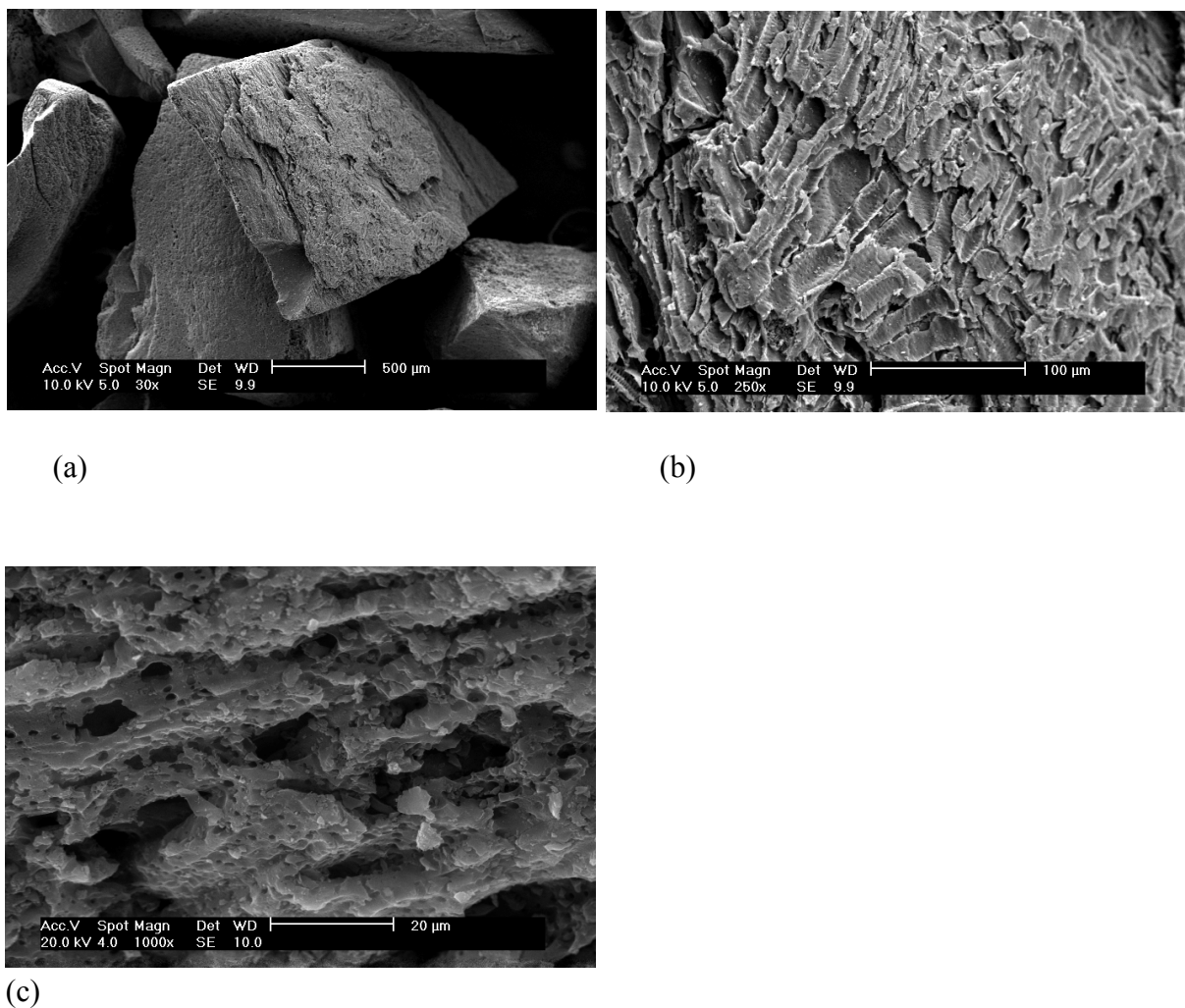


Figura 28: Análises de imagem do carvão ativado antes do processo de adsorção utilizando MEV, (a) ampliação de 30 vezes, (b) ampliação de 250 vezes e (c) ampliação de 1000 vezes.

As análises de imagem, mais claramente na ampliação de 1000 vezes, mostra uma estrutura homogênea e regular do carvão ativado.

A Figura 29 apresenta a imagem do carvão na ampliação de 1000 vezes com os valores de diâmetro de algumas cavidades superficiais, variando entre 5,25 a 13,5 µm.

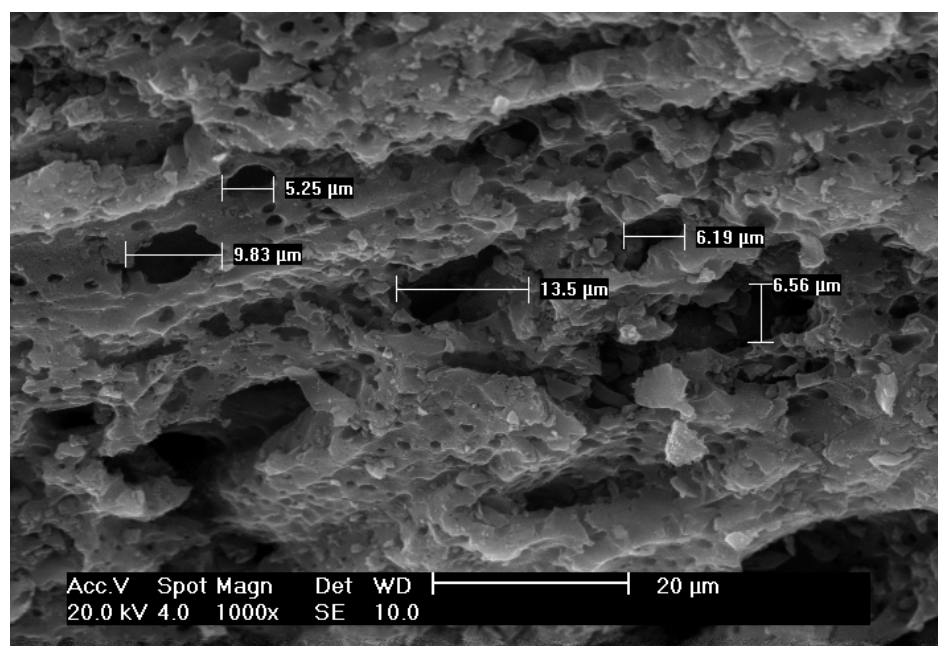


Figura 29: Análises de imagem do carvão ativado virgem com ampliação de 1000 vezes.

A Figura 30 representa as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K da amostra do carvão ativado virgem, do carvão depois do processo de adsorção e do carvão depois do processo simultâneo de ozonização e adsorção. As medidas de pressão relativa e volume adsorvido do gás N_2 são comumente usadas em vários modelos matemáticos para calcular a cobertura da monocamada de N_2 adsorvido na superfície do adsorvente (NASRIN *et al.*, 2000). O modelo BET foi aplicado aos dados de adsorção de N_2 , à pressão relativa de 0,05-0,35, quando a cobertura da monocamada de moléculas de N_2 é assumida para ser completa, obtendo-se deste modo a área superficial dos carvões ativados.

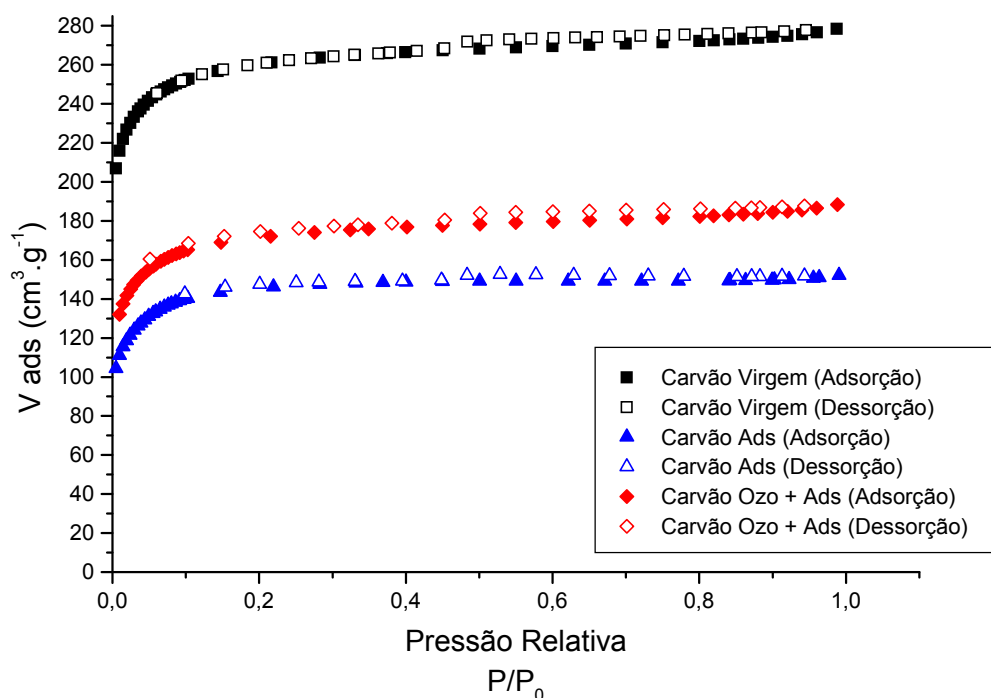


Figura 30: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K para os Carvões Ativados.

Através da classificação de isotermas propostas por BET, a isoterma que representa as curvas encontradas na Figura 30 através da adsorção de N_2 são as do tipo I. A forma da isoterma é típica de sólidos com alta microporosidade.

Observa-se também na Figura 30 que o carvão virgem apresenta uma maior adsorção de N_2 , pois ele apresenta uma quantidade maior de poros vazios (livres) para ocorrer a adsorção. O carvão que passou pelo processo simultâneo de ozonização e adsorção apresentou uma maior adsorção de N_2 que o carvão utilizado no processo de adsorção, o que mostra que o ozônio utilizado no processo simultâneo, além de degradar o contaminante, pode estar promovendo um aumento da área superficial do carvão, sabendo que os carvões foram utilizados para o mesmo tempo de processo, que foi de 60 horas.

A Tabela 11 apresenta os valores da área superficial, volume e tamanho do poro dos carvões utilizados antes de qualquer tratamento (carvão virgem), depois do processo de adsorção e depois do processo simultâneo de ozonização e adsorção.

Tabela 11: Valores da área superficial, volume e tamanho do poro do adsorvente.

ADSORVENTE	Carvão Virgem	Carvão Adsorção	Carvão Ozonização + Adsorção
Área Superficial (BET*) ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	772,61	433,29	517,61
Volume Total dos Poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,4306	0,2353	0,2913
Volume dos Microporos ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,3410	0,1841	0,2130
Diâmetro dos Poros (Å)	22,294	21,718	22,514

**BET* : Brunauer-Emmett-Teller (BRUNAUER, EMMETT, TELLER; 1938).

Observa-se na Tabela 11 que o carvão utilizado no processo de adsorção apresentou 56,1% da área superficial do carvão ativado virgem, enquanto que o carvão utilizado no processo simultâneo apresentou 67,0%. Com relação ao volume total de poros e de microporos, o carvão utilizado no processo simultâneo apresentou valores maiores que o utilizado no processo de adsorção, porém menor que os valores para o carvão virgem. O diâmetro dos poros não apresentou grande variação.

5.4 Tratamento 2

5.4.1 Testes Preliminares

A Figura 31 apresenta a capacidade de remoção dada em % em função da massa de adsorvente necessária para completa adsorção do fenol.

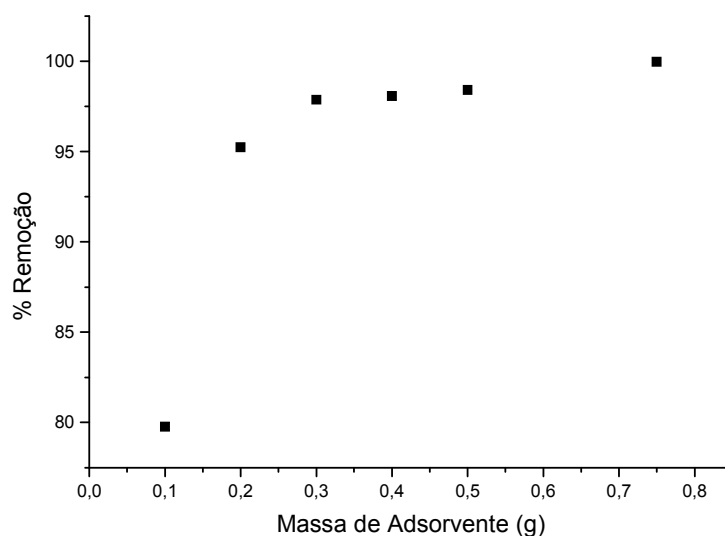


Figura 31: Remoção de fenol *versus* quantidade de massa necessária (sem ajuste de pH, $[\text{Fenol}]_{\text{inicial}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

De acordo com a Figura 31, pode-se concluir que, para alcançar valores próximos a 100% da remoção de fenol, a massa mínima necessária é 0,3 g de carvão, pois não há grande diferença na adsorção utilizando quantidades maiores. Portanto esse valor foi adotado para os ensaios cinéticos e de equilíbrio.

A Figura 32 mostra a capacidade de adsorção dos carvões, com relação aos diferentes pHs.

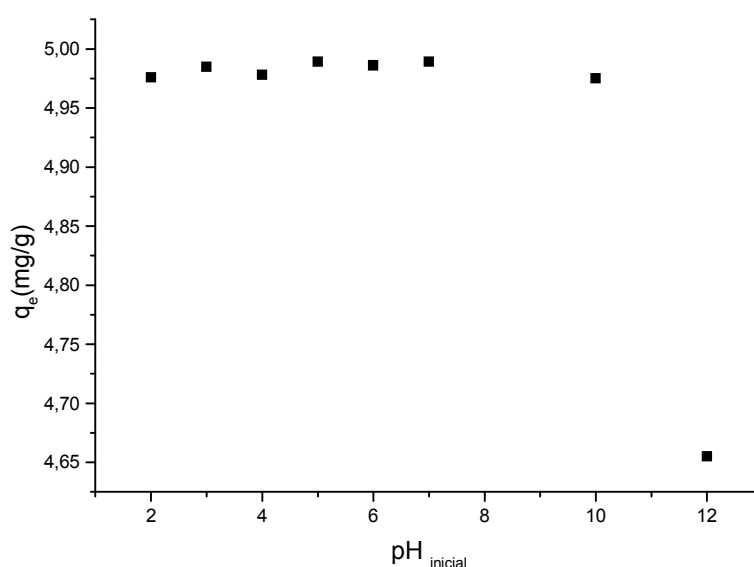


Figura 32: Influência do pH na adsorção de Fenol em carvão ativo ($m_{\text{carvão}} = 0,3 \text{ g}$, e $[\text{Fenol}]_{\text{inicial}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

O pH 5 foi adotado para realizar os ensaios cinéticos e de equilíbrio, pois conforme observado na Figura 32, o adsorvente apresenta comportamento similar na faixa de pH entre 2-7, sendo assim escolhido o pH 5 por ser um pH próximo ao da solução, gastando-se menos reagente para correção de pH.

Observa-se também na Figura 32 que, para adsorção em pH=12, há uma queda significativa na quantidade de fenol adsorvida por grama de carvão ativado. Isso ocorre porque com valores de pH maiores que o valor de pKa do fenol, que é igual a 10, o fenol encontra-se na forma dissociada o que causa uma redução na adsorção do composto.

5.4.2 Estudo Cinético

Os experimentos cinéticos foram realizados em batelada, num período de 14 horas, com concentração inicial de fenol de 50 mg.L^{-1} , à temperatura ambiente de 25°C . O objetivo dos experimentos cinéticos foi avaliar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio termodinâmico da adsorção. O resultado do experimento cinético é mostrado através do perfil de concentração no adsorvente, que demonstra de um modo geral a capacidade de adsorção.

A Figura 33 apresenta o resultado cinético, onde se observa capacidade de remoção de fenol em função do tempo.

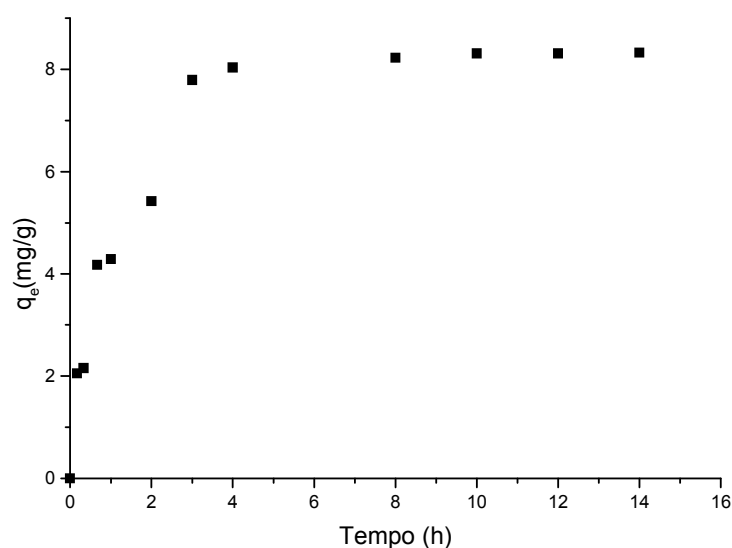


Figura 33: Cinética de adsorção ($m_{\text{carvão}} = 0,3 \text{ g}$, $\text{pH}=5$, $[\text{Fenol}]_{\text{inicial}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

Observa-se através da Figura 33 que o maior percentual de adsorção ocorre num período de 4 horas, e, portanto, um tempo de 4 horas de contato entre o adsorvente e o efluente a tratar é suficiente para se atingir o equilíbrio. É reportado por diversos autores, tais como Blanco (2001), Cooney (1999) e Rodrigues-Reinoso e Sábio-Molina (1998) que, em geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma etapa lenta de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas do soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos.

Em geral, a adsorção pode ser descrita em uma série de etapas: transferência de massa da fase fluida para a superfície da partícula, atravessando a camada limite; difusão dentro da partícula porosa e adsorção na superfície. No processo de adsorção, quando a etapa controladora da velocidade de adsorção é ocasionada pela resistência externa, o gráfico $\ln Ct$ versus tempo pode ser linear (NEVSKAIA *et al.*, 1999). Os experimentos cinéticos demonstram que a etapa controladora da velocidade de adsorção não é ocasionada pela resistência externa. A agitação e o diâmetro da partícula foram suficientes para que ocorresse pouca resistência externa.

Os modelos cinéticos pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem, difusão intrapartícula e a equação de Elovich foram testados. Os parâmetros cinéticos foram obtidos através das equações 7, 10, 12 e 15, apresentadas no Capítulo III.

A aplicabilidade dos 4 modelos é verificada pela construção de gráficos lineares de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , t/q_t versus t , q_t versus $t^{1/2}$ e q_t versus $\ln t$, respectivamente. A partir do gráfico determinaram-se os parâmetros cinéticos para cada modelo.

Os parâmetros cinéticos para os quatro modelos propostos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos.

C_0	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem				Difusão Intrapartícula		Elovich		
mg/L	k_1	q_{e1}	R^2	k_2	q_{e2}	h	R^2	k_{in}	R^2	α	β	R^2
50	0,546	5,979	0,980	0,165	8,857	12,94	0,997	4,073	0,976	42,48	0,62	0,894

A partir da Tabela 12, é observado que o modelo cinético de pseudo 2ª ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, apresentando um coeficiente de correlação (R^2)

de 0,997. O modelo cinético de pseudo 2ª ordem é um modelo empírico, que não apresenta um significado físico, mas é muito citado na literatura por diversos autores, e se aplicou muito bem ao carvão estudado.

O estudo cinético dos efluentes ozonizados será abordado no tópico 5.5 onde será discutido o tratamento seqüencial de pré-ozonização e pós-adsorção.

5.4.3 Estudo de Equilíbrio

Dados de equilíbrio para a adsorção são necessários antes de poder aplicar-se a um projeto e estes são representados na forma de isotermas de adsorção. Uma isoterma de adsorção mostra a relação entre a substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente e o restante de substâncias contidas no resíduo. As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação requerida pode ser obtida, bem como apresenta uma estimativa da máxima capacidade de adsorção.

Os dados experimentais da variação de q_e (mg.g^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) foram ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz, conforme ilustrado na Figura 34.

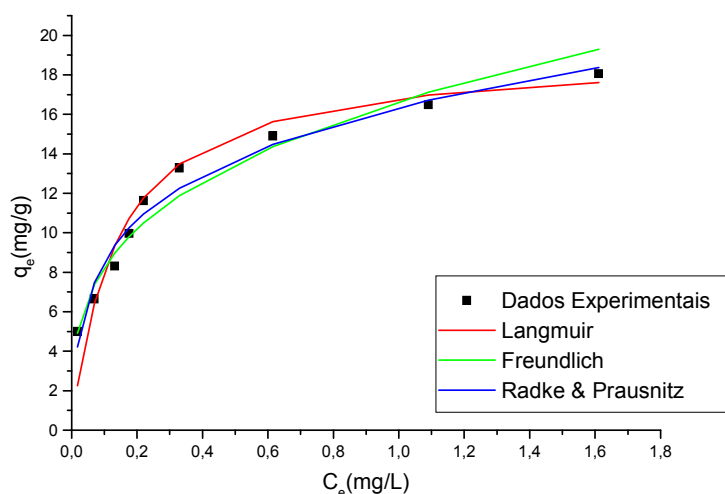


Figura 34: Isoterma de adsorção do efluente sintético ($m_{\text{carvão}} = 0,3 \text{ g}$, $\text{pH}=5$).

Os parâmetros da linearização dos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros das Isotermas de Adsorção para o efluente sintético.

<i>Isoterma</i>	<i>Parâmetro 1</i>	<i>Parâmetro 2</i>	<i>Parâmetro 3</i>	<i>R²</i>
Langmuir	$q_m = 19,12 \text{ mg.g}^{-1}$	$k_L = 7,23$	-	0,999
Freundlich	$k_f = 16,68$	$n = 3,27$	-	0,984
Radke & Prausnitz	$q_m = 16,81 \text{ mg.g}^{-1}$	$k = 35,86$	$b = 0,7739$	0,986

O modelo que melhor se ajustou ao estudo de adsorção de fenol em carvão ativo foi o de Langmuir, conforme observado na Tabela 13, pois apresentou o melhor coeficiente de correlação ($R^2=0,999$), seguido pelo modelo de Radke & Prausnitz e Freundlich.

Avaliando a equação de Langmuir, obteve-se um parâmetro de equilíbrio adimensional R_L variando entre 0,079 e 0,883, o que demonstra condição de adsorção favorável ($0 < R_L < 1$). E para a equação de Freundlich, o valor de n obtido foi de 3,27, o que também demonstra condição de adsorção favorável ($1 < n < 10$).

A fim de avaliar se há interferência na adsorção de efluentes pré-tratados com ozônio, realizou-se uma isoterma utilizando efluentes ozonizados coletados durante o processo de ozonização em sistema contínuo. A Figura 35 ilustra o gráfico de concentração de equilíbrio em função da concentração inicial, e a Figura 36 mostra a isoterma obtida com efluente sintético e a isoterma, com efluente ozonizado.

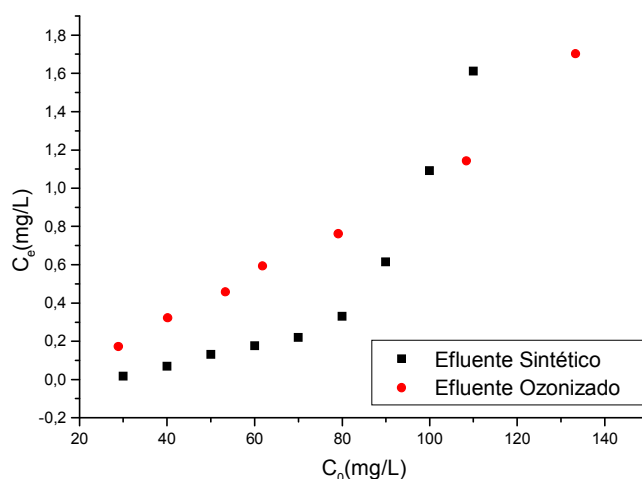


Figura 35: Variação da concentração inicial em função da concentração de equilíbrio de fenol de efluentes sintético ozonizados.

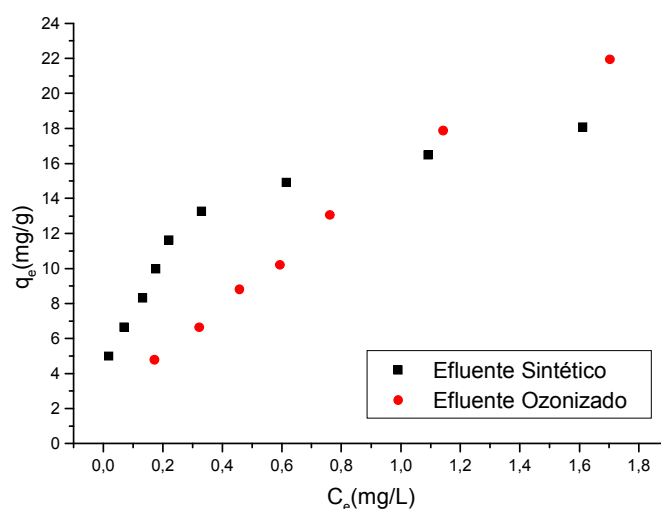


Figura 36: Isoterma de adsorção do efluente sintético ozonizado.

Observa-se na Figura 35 que ocorre uma pequena influência na adsorção do efluente ozonizado comparada à adsorção do efluente sintético, na faixa de concentração de 0 a 100 mg.L^{-1} , pois para uma mesma concentração inicial a concentração de equilíbrio de fenol restante na solução, ou seja, que não foi adsorvida, é maior no efluente ozonizado, confirmado pelos resultados apresentados na Figura 36 que mostra que a quantidade adsorvida de fenol por grama de carvão é maior para o efluente sintético. Isso ocorre porque no processo de ozonização o fenol é degradado em

compostos mostrados na Figura 37, tais como: catecol, hidroquinona, 1,2,4-benzenotriol, ácido mucônico, ácido fumário, ácido maleico e ácido oxálico (HSU *et al.*, 2007), que podem ser adsorvidos antes do fenol, algumas por serem moléculas menores, outras por terem mais afinidade com a superfície do adsorvente.

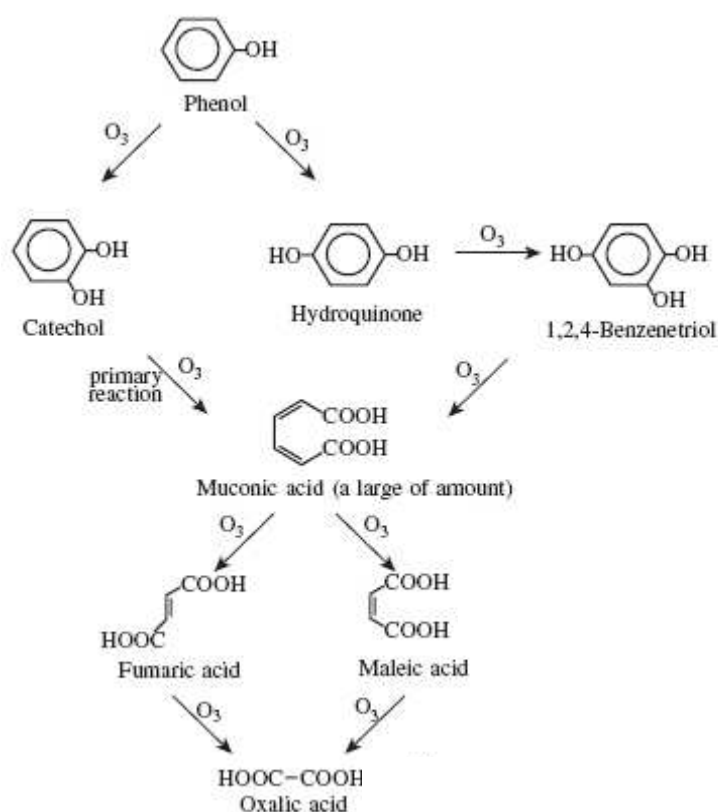


Figure 37: Mecanismo da ozonólise do Fenol (In: HSU *et al.*, 2007).

5.4.4 Adsorção de Fenol em Leito Fixo

As curvas de ruptura consistem em obter o comportamento da adsorção sobre o adsorvente em coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação (equilíbrio). A curva de *Breakthrough* foi obtida em coluna de vidro em escala laboratorial até que a concentração de adsorbato na saída da coluna atingisse aproximadamente 100 % da concentração de entrada, ou seja, até a saturação total, quando $C/C_0=1$.

As características dos ensaios de adsorção em coluna, para o carvão ativado, estão apresentadas na Tabela 7.

De acordo com as características dos ensaios de adsorção apresentadas na Tabela 7, foi possível obter a curva de *Breakthrough* (ruptura) mostrada na Figura 38, para o ensaio de adsorção em leito fixo.

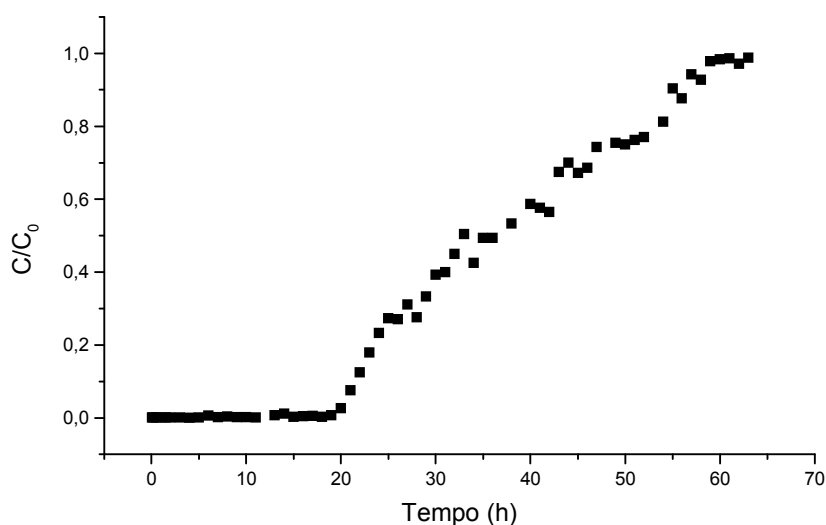


Figura 38: Curva de *Breakthrough* (ruptura).

Observa-se na Figura 38 que o processo de adsorção estudado apresenta uma longa faixa de transferência de massa, mostrando alta capacidade de adsorção, pois o tempo para sua completa saturação é bastante elevado, em torno de 60 horas. A zona de transferência de massa é representada na Figura 38, pelo ponto na coordenada de tempo no qual o fluido aparece na saída da coluna e se estende até a completa saturação do leito. O tempo de ruptura da coluna, que é alcançado quando a concentração de saída chega à faixa de 1 a 2 % da concentração inicial, de acordo com a literatura, é bastante elevado, 19,55 horas, considerando uma concentração de saída de 1,8% da concentração de entrada.

O objetivo da operação da coluna de adsorção é reduzir a concentração do adsorbato (neste caso fenol), para que não exceda a um valor pré-definido (C_b). Os parâmetros q e q_b apresentados na Tabela 14 foram calculados, usando como C_e a concentração de 1,8% da concentração de alimentação e C_b o valor de $0,5\text{mg.L}^{-1}$ de fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina), valor este relativo ao

limite de descarte, direta ou indiretamente, nos corpos de água exigido pela legislação do CONAMA, resolução 397/08.

Outro objetivo do estudo de adsorção em leito fixo, de onde se obtém as curvas de ruptura, é obter várias características das colunas para determinado adsorvente como: o volume de ruptura, a quantidade adsorvida na ruptura e na saturação e a altura da zona de transferência de massa. Sendo assim a Tabela 14 apresenta algumas dessas características obtidas.

Tabela 14: Parâmetros de adsorção em leito fixo.

<i>Vazão (L.h⁻¹)</i>	<i>Concentração (mg.L⁻¹)</i>	<i>Tempo de Ruptura (h)</i>	<i>Volume de Ruptura (L)</i>	<i>Quantidade Adsorvida (mg.g⁻¹)</i>
1	C _e = 18	19,55	19,55	q = 61,04
1	C _b = 0,5	5	5	q _b = 9,17

Também foram medidos os valores de DQO de algumas amostras, apresentadas na Figura 39 onde se elaborou o gráfico de mgO₂.L⁻¹ *versus* tempo.

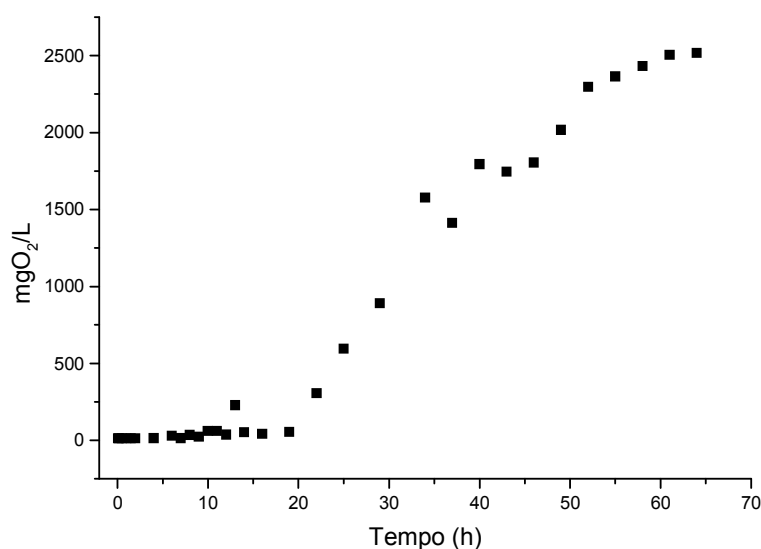


Figura 39: Variação da DQO em função do tempo em coluna de leito fixo.

Observa-se na Figura 39 a mesma tendência da curva de ruptura mostrada na Figura 38, onde o tempo para que o efluente que sai da coluna comece a ter uma carga de DQO significativa é em torno de 22 horas o que está de acordo com o tempo de ruptura da coluna.

5.5 Tratamento 3

O tratamento 3 consistiu em pré-tratar os efluentes, com concentração de fenol inicial de 50 mg.L^{-1} nos pHs de 2, 7 e 10, com ozônio, onde foram utilizados 5 L de efluente ozonizado em batelada durante os seguintes tempos: 3, 6 e 9 min. Logo após o pré-tratamento, mediu-se a concentração de fenol e de DQO residual, mostrada na Tabela 15 e armazenou-se os efluentes para pós-tratamento com adsorção.

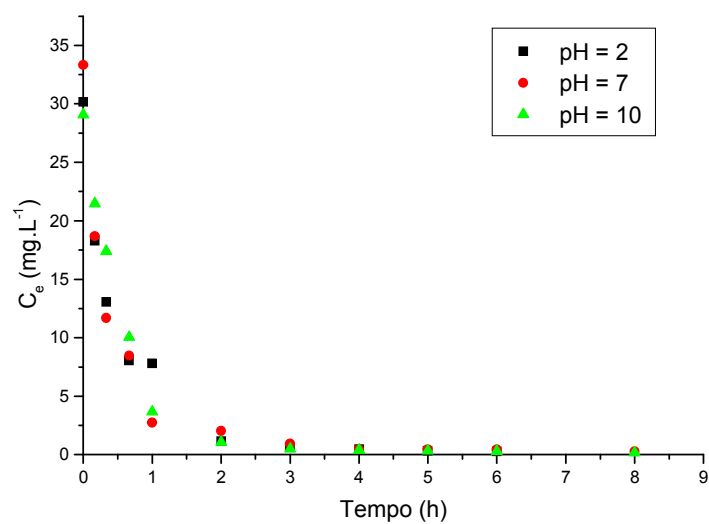
Tabela 15: Concentração de fenol e DQO residuais dos efluentes pré-ozonizados.

<i>Tempo (min)</i>	<i>pH</i>	<i>Concentração residual de Fenol (mg.L^{-1})</i>	<i>DQO Residual ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)</i>	<i>DQO Teórica ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)</i>
3	2	30,18	114,29	71,92
	7	33,33	119,16	79,42
	10	29,08	104,29	69,30
6	2	18,68	104,57	44,51
	7	21,10	99,70	50,28
	10	16,92	80,25	40,32
9	2	20,95	111,86	49,92
	7	13,41	97,27	31,96
	10	7,03	63,23	16,75

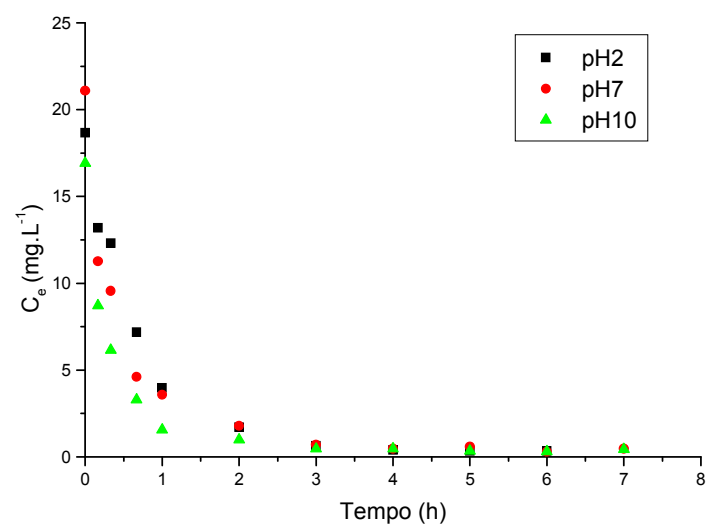
Observa-se, no pré-tratamento com ozônio, a formação de compostos orgânicos na oxidação do fenol, pois se compara a DQO teórica calculada referente à concentração de fenol residual na solução com a DQO obtida experimentalmente, verifica-se que a DQO experimental é maior que a DQO teórica, confirmando assim a presença de outros compostos que geram carga orgânica ao efluente.

Os efluentes armazenados foram então tratados pelo processo de adsorção em batelada, onde se realizou estudos cinéticos para determinar o tempo necessário para que o efluente possa ser descartado de acordo com a legislação pertinente, sendo que as condições experimentais foram descritas no item 4.3.6.2. Segue, nas Figuras 40a, 40b e

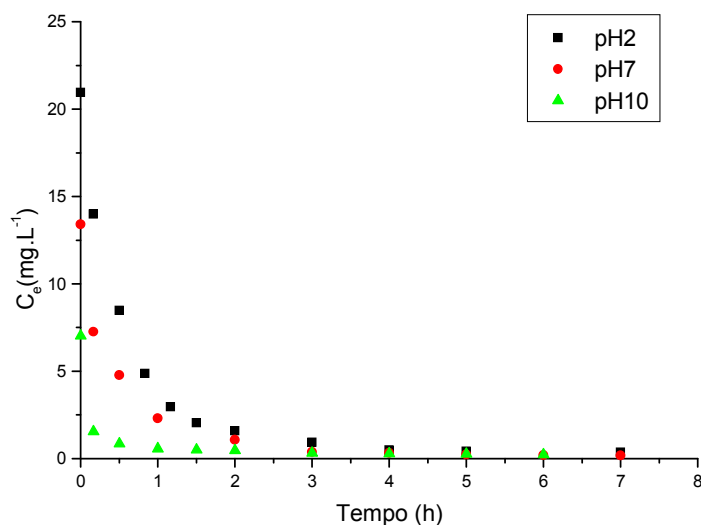
40c, a variação de concentração em função do tempo para efluentes pós-tratados por adsorção e pré-tratados por 3 min, 6 min e 9 min, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 40: Variação da concentração de fenol em função do tempo de efluentes pós-tratados por adsorção e pré-tratados com ozônio por (a) 3 min, (b) 6 min e (c) 9 min.

Observa-se na Figura 40a, onde as amostras foram pré-tratadas com ozônio durante 3 min, que para pHs 2 e 7 é necessário um tempo de 4 horas de contato do efluente com o adsorvente para que o efluente tratado possa ser descartado nos corpos d'água, de acordo com a resolução 397/08 do CONAMA. Para pH 10, essa condição é alcançada com 3 horas de tratamento. Com 6 horas de tratamento para pH 2, observa-se uma remoção de 99,1% de fenol, 98,7% para pH 7 e de 99,1% para pH10.

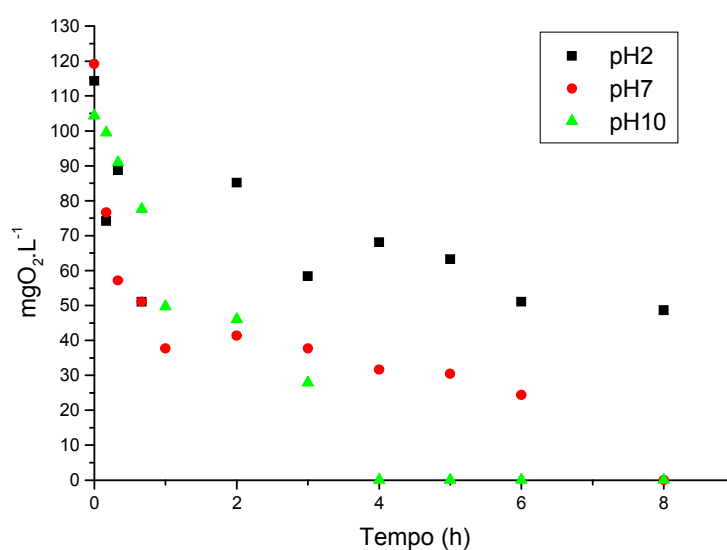
Não houve diferenças significativas entre a variação de pHs avaliados, pois conforme foi discutido no item 5.2.1 o pH dos efluentes ozonizados tendem a entrar em equilíbrio. Em menos de 3 min, o pH de um efluente inicialmente com pH 10 já caiu para 7, e com 9 min, para 4, que foi o pH de equilíbrio observado nos efluentes estudados. Apenas para o pH 2, o efluente tende a permanecer ácido durante todo o processo de ozonização.

Para as amostras pré-tratadas durante 6 min, observa-se na Figura 40b que o tempo requerido para descarte do efluente é de 4 horas para pH 2 e 10, e de 6 horas para pH 7. O tempo requerido de 6 horas para pH 7 pode ser justificado considerando que, com 6 min de ozonização, o fenol foi mais degradado que em 3 min; sendo assim há maior concentração de compostos, tais como alguns ácidos carboxílicos que podem estar sendo adsorvidos primeiro, competindo assim com a adsorção do fenol. Observa-se a

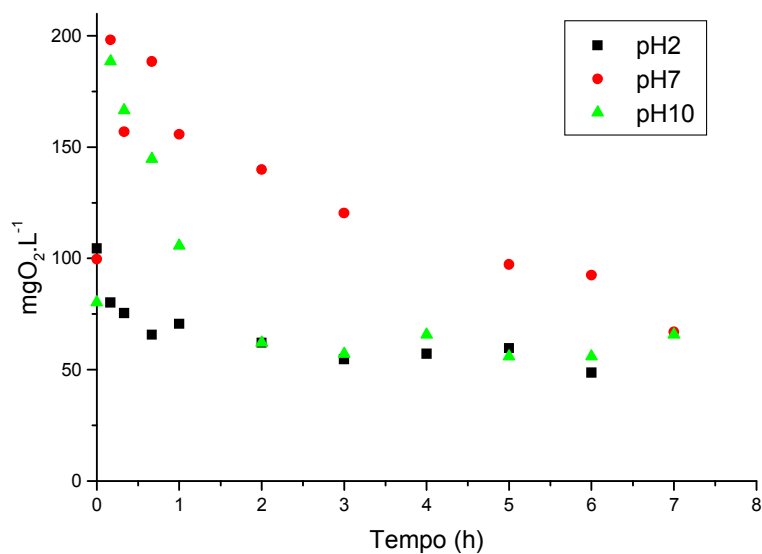
remoção de 98,2%, 98,5% e de 98,2%, para os pHs 2, 7 e 10, respectivamente, com 6 horas de tratamento.

Na Figura 40c onde estão representadas as amostras pré-tratadas com ozônio durante 9 min, observa-se que são necessárias 4 horas de tratamento com adsorção para pH 2, 3 horas para pH 7 e 1,5 h para pH 10, para que os efluentes possam ser descartados, conforme a legislação do CONAMA. Essa diferença se dá devido ao fenol ser degradado mais rapidamente em pH 10, pois se encontra desprotonado e, com a desprotonação do fenol ($pK_a = 10$), a velocidade da reação de ozonização aumenta consideravelmente, conforme já discutido anteriormente. Este fato só pode ser observado para tempos maiores de ozonização. Com 6 horas de pós-tratamento, houve uma remoção de 98,2%, 98,6% e 96,8% para os pHs 2, 7 e 10, respectivamente.

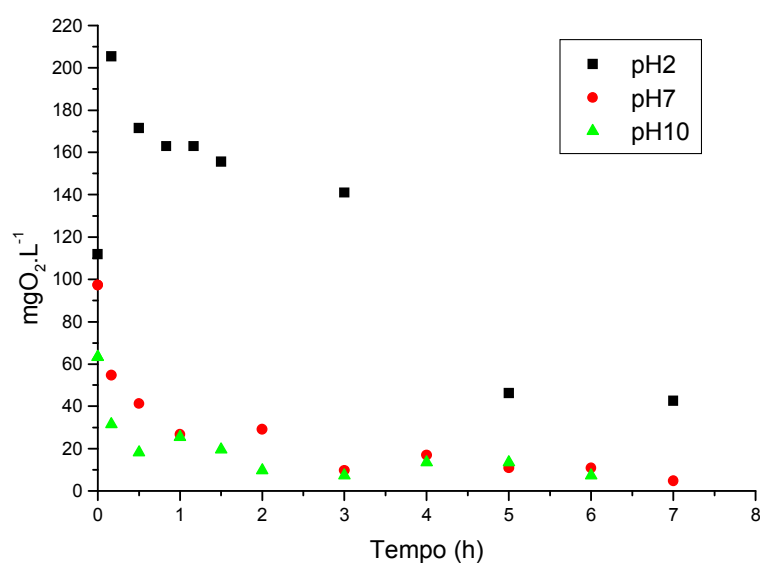
Também foi avaliada a variação dos valores de DQO em função do tempo de efluentes pós-tratados por adsorção e pré-tratados por 3 min, 6 min e 9 min, que é apresentada nas Figuras 41a, 41b e 41c, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 41: Variação da DQO em função do tempo de efluentes pós-tratados por adsorção e pré-tratados com ozônio por (a) 3 min, (b) 6 min e (c) 9 min.

Para todos os casos estudados de pré-tratamento, observou-se de acordo com as Figuras 41a, 41b e 41c que os efluentes com pH 2 apresentaram uma oscilação nos valores medidos de DQO que pode ter sido ocasionada devido a erro experimental, pois não houve correção de pH antes de realizar a medida para que pudesse ser avaliada a influência do pH.

Para os efluentes pré-tratados por 3 min com ozônio, apenas o efluente com pH 10 apresentou uma boa remoção de DQO pelo processo de adsorção, removendo 100% da DQO com 4 horas de contato com o adsorvente. Para o tempo de 6 min (Figura 41b), os efluentes com pH 2 e 10 apresentaram a melhor remoção de DQO pelo processo de adsorção, pois a concentração inicial desses efluentes era menor que a concentração inicial do efluente com pH 7, conforme dados apresentados na Tabela 15, e sabe-se que quanto maior a concentração de fenol, maior a carga orgânica da solução. Para as amostras pré-tratadas por 9 min (Figura 41c), verifica-se que os efluentes com pHs 7 e 10 apresentaram maiores porcentagens de remoção de carga orgânica, removendo 88,7% e 88,5%, respectivamente, para um tempo de 6 horas de adsorção.

Pode-se concluir então que a combinação que apresenta maior eficiência na remoção-degradação do fenol e DQO é de um efluente com pH 10 pré-tratado com ozônio durante 3 min seguindo então para um processo de adsorção por no mínimo 3 horas, de acordo com a Tabela 16, que apresenta um resumo dos dois processos aplicados no tratamento 3, visando à remoção de fenol e DQO.

Tabela 16: Remoção de Fenol e DQO para os processos aplicados no Tratamento 3

<i>Fenol</i>				<i>DQO</i>			
Tempo Ozon. (min)	pH	Tempo Ads. (h)	Remoção Fenol (%)	Tempo Ozon. (min)	pH	Tempo Ads. (h)	Remoção QDO (%)
3	2	3	97,92	3	2	6	55,32
	7	3	97,21		7	6	79,59
	10	3	98,35		10	6	100,00
6	2	3	96,53	6	2	6	53,49
	7	3	96,63		7	6	7,31
	10	3	97,29		10	6	30,30
9	2	3	95,61	9	2	6	60,32
	7	3	97,21		7	6	88,75
	10	3	95,52		10	6	88,46

Os parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos, para os efluentes ozonizados, são apresentados na Tabela 17.

A partir da Tabela 17, é observado que o modelo cinético de pseudo 2ª ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, com valores do coeficiente de correlação (R^2) na faixa de 0,993 a 0,999. Com relação aos valores de q_e calculados a partir do ajuste dos modelos, o que se mostrou mais perto do valor experimental obtido foi o obtido pelo modelo de Pseudo 2ª ordem.

5.6 Tratamento 4

No tratamento 4, foram realizados os processos de ozonização e adsorção simultaneamente no mesmo reator, onde pode ocorrer a oxidação do fenol pelo ozônio, adsorção de fenol no carvão ativado e/ou reação catalítica de oxidação do fenol pelo ozônio, onde o carvão desempenha a função de catalisador. Foi obtida uma curva de C/C_0 versus tempo, conforme mostrado na Figura 42.

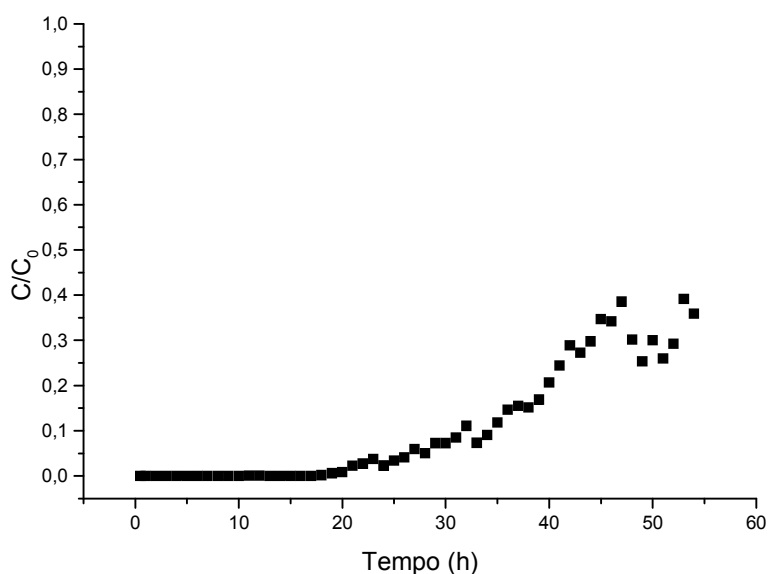


Figura 42: Variação de C/C_0 em função do tempo obtida utilizando processos combinados de ozonização e adsorção.

Tabela 17: Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para efluentes ozonizados

<i>Modelos Cinéticos</i>												
C ₀	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem				Difusão Intrapartícula		Elovich		
mg/L	k ₁	q _{e1}	R ²	k ₂	q _{e2}	h	R ²	k _{in}	R ²	α	β	R ²
pH = 2,0; t = 3 min												
30,18	1,269	3,476	0,982	0,89	5,189	23,96	0,998	4,585	0,994	323,31	1,544	0,751
pH = 7,0; t = 3 min												
33,33	0,894	2,367	0,914	1,251	5,621	39,53	0,999	5,017	0,976	4,3x10 ⁹	4,638	0,917
pH = 10,0; t = 3 min												
29,08	0,962	2,672	0,906	0,856	5,711	27,93	0,998	4,219	0,978	0,966	3,862	0,784
pH = 2,0; t = 6 min												
18,58	1,402	2,966	0,994	0,842	3,278	9,044	0,993	2,426	0,977	548,47	2,915	0,896
pH = 7,0; t = 6 min												
21,1	1,349	2,399	0,972	0,597	3,542	7,493	0,999	2,969	0,969	1,8x10 ⁴	3,712	0,871
pH = 10,0; t = 6 min												
16,92	1,108	1,308	0,941	3,060	2,813	24,21	0,999	2,565	0,975	7,3x10 ⁹	9,661	0,873
pH = 2,0; t = 9 min												
20,95	1,157	2,304	0,983	1,268	3,561	16,07	0,998	2,565	0,997	7,2x10 ⁴	4,158	0,908
pH = 7,0; t = 9 min												
13,41	1,041	1,353	0,981	2,591	2,265	13,29	0,999	1,834	0,974	7,1x10 ⁴	5,555	0,881
pH = 10,0; t = 9 min												
7,03	0,848	0,254	0,832	18,53	1,139	24,03	0,999	1,503	0,894	4,9x10 ¹²	30,30	0,969

Na Figura 42, pode-se observar que, com 47 horas de experimento, o valor máximo alcançado de C/C_0 foi de 0,4, enquanto que utilizando apenas o processo de adsorção, para o mesmo tempo de experimento, esse valor sobe para 0,74. Também se observa que para alcançar o limite permitido de concentração de fenol para descarte de efluentes, segundo a resolução 397/08 do CONAMA, que é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, é possível operar o sistema por 17 horas, utilizando os processos simultaneamente, enquanto que para o processo de adsorção essa condição foi alcançada já em 5 horas de experimento, ou seja, para os processos simultâneos é possível tratar um volume muito maior de efluente utilizando a mesma massa de adsorvente (133 g), pois considerando a vazão de alimentação aplicada nos dois tratamentos de 1 L.h^{-1} , foi possível tratar 17 L de efluente nos processos simultâneos, enquanto que para o processo de adsorção foi possível tratar apenas 5 L de efluente utilizando a mesma massa de carvão, conforme mostrado na Tabela 18. Isso vem comprovar a alta eficiência de degradação-remoção de fenol pelo processo simultâneo de ozonização e adsorção. Após o tempo de 47 horas de experimento, observa-se uma ligeira queda na concentração de fenol na saída da coluna; isso ocorreu porque após 47 horas foi realizada uma pausa na alimentação e, na saída da coluna, o líquido que preenchia a coluna foi armazenado. Deixou que se borbulhasse ozônio na mesma vazão durante 4 horas, com a intenção de promover uma regeneração do carvão, e em seguida devolveu-se a solução armazenada e iniciou-se novamente a alimentação dando continuidade ao experimento. Como se pode observar através dos resultados apresentados na Figura 42, não se pode concluir se houve uma regeneração ou reação catalítica ou ainda a oxidação do sólido adsorvente pelo ozônio.

A Figura 43 mostra a variação de DQO em função do tempo obtida utilizando processos combinados de ozonização e adsorção.

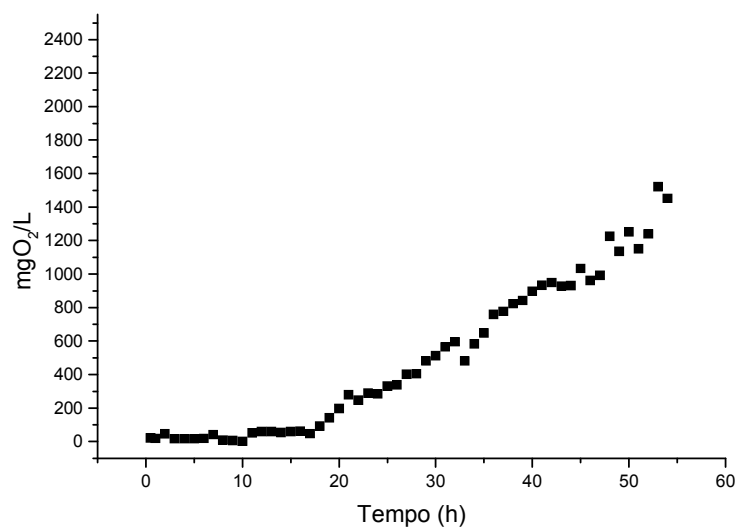


Figura 43: Variação da DQO em função do tempo obtida utilizando processos combinados de ozonização e adsorção.

Pode-se observar, na Figura 43, que o tempo para que o efluente que sai da coluna comece a ter uma carga orgânica significativa é em torno de 11 horas, muito antes que para o processo de adsorção que é de 22 horas. Isso ocorre porque como no tratamento simultâneo está envolvido o processo de ozonização e sabe-se que este quebra as moléculas de fenol em outros compostos orgânicos mais resistentes ao processo de adsorção, que podem apresentar altos teores de carga orgânica. Porém para 54 horas de experimento, a DQO não passou de $1451 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, enquanto que no processo de adsorção foi de $2360 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ para o mesmo tempo de experimento.

Para melhor compreensão dos resultados dos tratamentos aplicados de forma contínua, a Tabela 18 mostra os principais resultados do estudo de ozonização, adsorção e ozonização e adsorção em sistema contínuo.

Tabela 18: Resumo dos resultados dos processos estudados em sistema contínuo.

<i>Ozonização</i>				
Tempo (h)	Volume de efluente tratado (L)	C/C_0	% Remoção de Fenol	% Remoção de DQO
2,67	2,67	0,6000	40,00	27,88
<i>Adsorção</i>				
5	5,00	0,0005	99,50	99,11
47	47,00	0,7400	26,00	25,64
<i>Ozonização + Adsorção</i>				
17	17,00	0,0005	99,50	98,12
47	47,00	0,4000	60,00	60,67

Os resultados obtidos a partir três tratamentos estudados na forma contínua para degradação-remoção do fenol são apresentados na Figura 44.

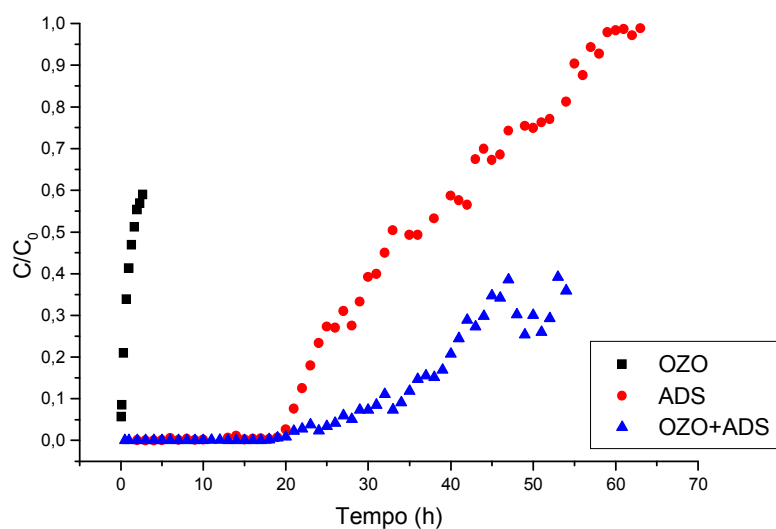


Figura 44: Variação de C/C_0 em função do tempo obtida utilizando os processos combinados de ozonização e adsorção e individuais de ozonização e adsorção em leito fixo.

Lin e Wang (2003) estudaram a remoção de fenol por adsorção em carvão ativo, ozonização e processos combinados de ozonização e adsorção em batelada e relataram que para os processos combinados, durante a fase inicial, a ozonização desempenha um papel

muito menor que a adsorção, mas que nas fases seguintes a ozonização começa a exercer uma forte influência na oxidação do líquido e do sólido, pois pode ocorrer oxidação homogênea e heterogênea, onde a superfície do carvão pode funcionar como um catalisador na oxidação. Isso também é observado no estudo em contínuo, conforme observado na Figura 44, onde nas primeiras horas de experimento o comportamento dos processos de adsorção e simultâneos de ozonização e adsorção são muito parecidos, sendo diferenciado a partir das 20 horas de experimento.

Os autores Lin e Wang (2003) também relataram em seu estudo que a eficiência de remoção de fenol e de DQO pelo sistema combinado não é simplesmente a soma dos rendimentos individuais de ozonização e adsorção em carvão ativo e relataram ainda que isso ocorre devido ao fato do processo combinado ser mais complexo que os processos individuais. Este mesmo comportamento foi observado em nosso estudo.

No próximo capítulo serão apresentadas as conclusões obtidos no presente trabalho, bem como as sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho apresentou alternativas para a remoção de fenol de efluentes petroquímicos através dos processos individuais de ozonização, adsorção e combinado de ozonização e adsorção. Sendo assim, as principais conclusões obtidas com o estudo são apresentadas a seguir:

- A eficiência da transferência de massa do ozônio no gás para o líquido foi maior em soluções de pH 2, sendo de 82,2%. Isso ocorre devido à maior estabilidade do ozônio em pHs ácidos.
- 20 min de tratamento com ozônio em batelada foram necessários para remover 99,7% do fenol em uma solução de pH 10, e 25 min, para remover 99,1% e 99,2% de soluções de fenol, com pHs 2 e 7, respectivamente. Com 30 min de tratamento, houve uma remoção de 72,2% e 58,2% de DQO, para soluções com pHs 10 e 7, respectivamente.
- Independentemente do pH utilizado, compostos ácidos são formados no processo de ozonização; por isso o pH tende a ficar em torno de 4 durante a ozonização.
- A ozonização em sistema contínuo demonstrou a necessidade de um tratamento sequencial, pois os valores de concentração de fenol e DQO reportados foram altos.
- Os valores de K_La obtidos, considerando condições de pH e temperatura constantes, pois assim a constante de decomposição do ozônio tende a zero, foram de 4,12, para pH 2 e de 4,93, para pHs 7 e 10.
- O maior percentual de adsorção de fenol ocorre num período de 4 horas e, portanto, esse é o tempo mínimo necessário de contato entre o adsorvente e o efluente a ser tratado para obter bons resultados para um efluente com concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ de fenol. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o Pseudo 2ª ordem, com um coeficiente de correlação de 0,997. No estudo de equilíbrio pode-se concluir que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais ($R^2=1$) e demonstrou condição de adsorção favorável ($0,079 < R_L < 0,883$).
- Na curva de *Breakthrough* pode-se concluir que o tempo de ruptura da coluna foi de 19,55 horas, considerando uma concentração inicial de 1000 mg.L⁻¹ e uma concentração de saída de 1,8% da concentração de entrada, onde foi obtido um $q =$

61,04 mg.g⁻¹ e um tempo de 5 horas, considerando uma concentração de saída de 0,5 mg.L⁻¹ com um $q_b = 9,17$ mg.g⁻¹.

- No tratamento sequencial, onde os efluentes foram pré-tratados com ozonização e pós-tratados por adsorção, pode-se concluir que a combinação que apresenta maior eficiência na remoção-degradação do fenol e DQO é de um efluente com pH 10 pré-tratado com ozônio durante 3 min, onde foi possível degradar 41,84% do fenol e 31,25% da DQO, seguindo então para um processo de adsorção por no mínimo 3 horas para descarte de efluentes nos corpos d'água, de acordo com a resolução 397/08 do CONAMA, removendo 98,3% do fenol e 71,3% da DQO.
- O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais dos tratamentos sequenciais, onde houve a adsorção de efluentes ozonizados, foi o Pseudo 2ª ordem com valores do coeficiente de correlação (R^2) na faixa de 0,993 a 0,999.
- A combinação dos processos de ozonização e adsorção mostrou-se muito eficiente no tratamento de efluentes petroquímicos sintéticos contaminados com fenol, pois se observou que para alcançar o limite permitido de concentração de fenol para descarte de efluentes, segundo a resolução 397/08 do CONAMA, que é de 0,5 mg.L⁻¹, é possível operar o sistema por até 17 horas, tratando 17 L de efluente, utilizando os processos simultaneamente, enquanto que para o processo de adsorção essa condição foi alcançada já em 5 horas de experimento, tratando apenas 5 L de efluente, utilizando a mesma massa de adsorvente (133 g) nos dois tratamentos. Com 47 horas, utilizando os processos simultâneos, o valor máximo alcançado de C/C_0 foi de 0,4, enquanto que utilizando apenas o processo de adsorção, para o mesmo tempo de experimento, esse valor sobe para 0,74.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Estudar a ozonização de fenol variando a vazão do gás e a concentração de ozônio, além da vazão de recirculação do líquido, visando aumentar a transferência de ozônio para a solução.
- Determinar e quantificar os compostos gerados no processo de oxidação de fenol por ozônio.
- Realizar estudo do processo de ozonização que envolva, além dos parâmetros cinéticos, os parâmetros hidrodinâmicos.

- Realizar testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna* dos efluentes tratados.
- Promover estudos de equilíbrio e cinéticos para o processo de adsorção variando a concentração inicial de fenol e temperatura para poder avaliar parâmetros termodinâmicos, tais como Energia Livre de Gibbs e Entropia.
- Realizar adsorção de fenol em leito fixo variando altura do leito e vazão de alimentação, para poder realizar um dimensionamento de escala industrial.
- Aprofundar estudos de regeneração do carvão utilizando soluções básicas e variação de temperatura.
- Estudar os efeitos da reação catalítica nos processos simultâneos.
- Realizar estudo dos processos simultâneos em batelada.
- Verificar a eficiência de degradação-remoção de fenol nos processos individuais, sequenciais e simultâneos utilizando efluentes reais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. **Biochemical Engineering Journal**, v. 7, p. 79–84, 2001.

AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 431–439, 2000.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos avançados na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.

APHA-AWWA-WPCF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 1995.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 47–52, 2004.

BELTRÁN, F. J.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; GIRÁLDEZ, I. Gallic acid water ozonation using activated carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 249–259, 2006.

BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERS, J. A. Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. **Wat. Res.**, v. 35, n. 4, p. 1077–1085, 2001.

BLANCO, M. M. F. S. **Remoção de Fenol em Solução Aquosa com Carvão Mineral**. Dissertação Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BOLLYKY, L. J.; SILER, J. Removal of tributyl phosphate from aqueous solution by advanced ozone oxidation methods. In: **Proceedings of the Ninth Ozone World Congress**, June, 3 – 9, New York, USA, 1989.

BRAILE, P. M., CAVALCANTI, A. W. E. J. **Manual de Tratamento de águas Residuárias industriais**, CETESB, 1993.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 97-109, 2004.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CALACE, N.; NARDI, E.; PETRONIO, M. B.; PIETROLETTI, M. Adsorption of phenols by paper mill sludges. **Environmental Pollution**, v. 118, p. 315-319, 2002.

CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. **Wat. Res.**, v. 32, n. 11, p. 3208-3222, 1998.

CARBOMAFRA. **Boletim Técnico Carvão Ativado 119 Granulado**, Curitiba, Paraná, 2006.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón**, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.

CHANG, C. H.; SAVAGE, D. H.; LONGO, J. M. Carbon – Sulfur Surface Compounds – Novel Regenerable Adsorbents for the Removal of Aromatics Aqueous Solutions. **J. Coll. Interface Sci.**, v. 79, n. 1, p.178-191. 1981.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v.41, p. 1979-1986, 2003.

CHERNICHARO, C. A. L.; HAANDEL, A. C.; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. Introdução. p.19-34. In: CHERNICHARO, C. A. L. (coord.) **Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: Projeto PROSAB, 544p., 2001.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução do CONAMA nº 397. **IBAMA**, Brasília, 2008.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**, Lewis Publishers, USA, 1999.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. v.I e II. Ed. Luiz Di Bernardo – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, Brasil, 1993.

DI MATTEO, M. L. **Influência da pré-ozonização na coagulação-floculação de água de abastecimento utilizando o cloreto férrico como coagulante**. Dissertação Mestrado - Faculdade de Engenharia Civil. Unicamp. São Paulo, 1992.

FACILE, N.; BARBEAU, B.; PRÉVOOST, M.; KOUDJONOU, B. Evaluating bacterial aerobic spores as a surrogate for giardia and cryptosporidium inactivation by ozone. **Wat. Res.**, v. 34, n. 12, p. 3238-3246, 2000.

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, p. 237–243, 2008.

FATMA – Decreto nº 14.250, de 5 de junho de 1981 – Regulamenta os dispositivos da lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980 referentes à proteção e melhoria da Qualidade Ambiental.

FIGUEIREDO, L. M. J.; PEREIRA, R. F. M.; FREITAS, M. M.; ÓRFÃO, M. J. J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1379-1389, 1999.

FOUST, A. S. **Princípios das operações unitárias**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, p. 670, 1982.

GÜL, S.; ÖZCAN, O.; ERBATUR, O. Ozonation of C.I. Reactive Red 194 and C.I. Reactive Yellow 145 in aqueous solution in the presence of granular activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 426-431, 2007.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, B120, p. 193–200, 2005.

von GUNTEN U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation. **Water Res.**, v. 37, p. 1469–87, 2003a.

von GUNTEN U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Wat. Res.**, v. 37, p. 1443–1467, 2003b.

HAITAIO, L.; MANCAI, X.; ZUOQIN, G.; BINGLIN, H. Isotherm analysis of phenol adsorption on polymeric adsorbents from non aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 47-53, 2004.

HO, S. Y.; MCKAY, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.

HSU, Y. C.; CHEN, J. H.; YANG, H. C. Calcium enhanced COD removal for the ozonation of phenol solution. **Wat. Res.**, v. 41, p. 71-78, 2007.

HSU, Y. C.; YANG, H. C.; CHEN, J. H. The enhancement of the biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization. **Chemosphere**, v. 56, p. 149-158, 2004.

JUANG, S. R.; SHIAU, Y. J. Adsorption isotherms of phenol from water onto macroreticular resins. **Journal of Hazardous Materials**, B70, p. 171-183, 1999.

JUNG, W. M.; AHN, H. K.; LEE, Y.; KIM, P. K.; RHEE, S. J.; PARK, T. J.; PAENG, J. K. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). **Microchemical Journal**, v. 70, p. 123-131, 2001.

KANG, J. W.; PARK, H. S.; WANG, R. Y.; KOGA, M.; KADOKAMI, K.; KIM, H. Y.; LEE, E. M.; OH, S. M. Effect of ozonation for treatment of micropollutants present in drinking water source. **Wat. Sci. Tech.**, v. 36, n. 12, p. 299-307, 1997.

KOUYOUMDJIEV, M. S. **Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon**. Thesis of Doctor at the Eindhoven University of technology, December 1992.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**. American Water Works Association Research Foundation: Compagnie Générale des Eaux, Lewis Publishers, 569 p., USA, 1991.

LAPLANCHE, A.; SAUZE, N. L.; LANGLAIS, B. Simulation of ozone transfer in water comparison with a pilot unit. In: **Proceedings of Ninth Ozone World Congress**, June, 3 – 9, New York, USA, 1989.

LIN, H. S.; HUANG, C. Y. Adsorption of BTEX from Aqueous Solution by Macroreticular Resins. **Journal of Hazardous Material**, v. 70, p. 21-37, 1999.

LIN, S. H.; WANG, C. H. Ozonation of Phenolic Wastewater in a Gas-Induced Reactor with a Fixed Granular Activated Carbon Bed. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 42, p. 1648-1653, 2003.

LÓPEZ, A. **Etude du Transfert et de la reactive de l'ozone appliques au traitement des eaux residuaires de l'industrie textile**. Ph.D. Dissertation, INSA, Toulouse, France, 2004.

MAHMOUD, A. Avaliação de métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante preto remazol B. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, USP, Instituto de Química, São Paulo, 2006.

MASSCHELEIN, W. J. Design rules of ozonation systems. In: **Proceedings of International Ozone Symposium**, Rio de Janeiro, Brazil, September, 1988.

MELO FILHO, L. C. **Avaliação da Ozonização como Pré ou Pós-tratamento à Filtração Direta Descendente na Remoção de Cianobactérias e Saxitoxinas.** Tese de Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

MONDARDO, R. I. **Influência da pré-oxidação na tratabilidade das águas via filtração direta descendente em manancial com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2004.

MORAIS, A. A. **Uso de Ozônio como Pré e Pós-Tratamento de Efluentes da Indústria de Celulose Kraft Branqueada.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

MUSTAFA, G. S. **Reutilização de Efluentes Líquidos em Indústria Petroquímica.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia. Salvador, 1998.

MVULA, E.; von SONNTAG, C. Ozonolysis of phenols in aqueous solution. **Org. Biomol. Chem.**, v. 1, p. 1749-1756, 2003.

NASRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLÁS, J. Production of micro and mesoporous activated carbon from paper mill sludge - I Effect of zinc chloride activation. **Carbon**, v. 38, p. 1905-1915, 2000.

NEVSKAIA, D. M.; SANTIANES, A.; MUNOZ, V.; RUIZ-GUERRERO, A. Interaction aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. **Carbon**, v. 37, p. 1065-1074, 1999.

NIEMINSKI, E.; EVANS, D. Pilot testing of trace metals removal with ozone at snowbird ski resort. **Ozone Sci. Eng.**, v.17, p. 297-309, 1995.

PEDROZO, M. F. M.; BARBOSA, E. M.; CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; LINHARES, M. M., **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo.** Centro de Recursos Ambientais – CRA, Série de Cadernos de Referência Ambiental, v. 12, 2002.

PERKOWSKI, J.; KOS, L.; LEDAKAWICZ, S. Advanced oxidation of textile wastewaters, **Ozone Science & Engineering**, v. 22, p. 535-550, 2000.

PERUCH, B. M. G., **Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. Dissertação Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 1997.

PIMENTEL, R. Reserva de Água no Planeta. **Bahia Análise & Dados**, v. 9, n. 3, p. 118-122, 1999.

PINES, D. S.; RECKHOW D. A. Effect of dissolved cobalt (II) on the ozonation on of oxalic acid. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, n. 19, p. 4046-4051, 2002.

POZNYAK, T.; CHAIREZ, I.; POZNYAK, A.; Application of a neural observer to phenols ozonation in water: Simulation and kinetic parameters identification. **Wat. Res.**, v. 39, p. 2611-2620, 2005.

QU, X.; ZHENG, J.; ZHANG, Y. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, p. 429–434, 2007.

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment process**. Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec Canada, Academic Press, 1983.

RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 11, n. 4, p. 445-451, 1972.

RODRIGUES-REINOSO, F.; SÁBIO-MOLINA, M. **El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental**. Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica - Universidad de Alicante, España, 2004.

RODRIGUES-REINOSO, F.; SÁBIO-MOLINA, M. Textural and chemical characterization of carbons microporous. **Advances in colloid and interface Science**, v. 76-77, p. 271-294, 1998.

ROSA, S. M. C. **Isolamento e seleção de microorganismos para aplicação no tratamento de efluentes fenólico**. Dissertação Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1995.

RUTHVEN, M. D. **Encyclopedia of Separation Technology**, v. 1, p. 94-126, 1997.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANO, N.; YAMAMOTO, T.; YAMAMOTO, D.; KIM, S.; EIAD-UA, A.; NAKAIWA, M. Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 513–519, 2007.

SILVA, L. C. C.; MARTINS, T. S.; SANTOS FILHO, M.; TEOTONIO, E. E. S.; ISOLANI, P. C.; BRITO, H. F.; TABACNIKS, M. H.; FANTINI, M. S. A.; MATOS, J. R. Luminescent europium complexes encapsulated in cage-like cubic ordered mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 92, p. 94-100, 2006.

SOARES, A. G. **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering, **Chemical Engineering Monographs**, v. 25, Copublished by Kodansha Ltd., Tokyo, and Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, p. 35, 1990.

TANCREDI, N.; MEDERO, N.; MÖLLER, F.; PIRIZ, J.; PLADA, C.; CORDERO, T. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from *Eucalyptus* wood. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 357–363, 2004.

TAVARES, J. K. **Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção**. Dissertação Mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados**. Caderno Temático Volume 03 – Universidade Estadual de Campinas, INICAMP, Instituto de Química, 2004.

TOFFANI, G.; RICHARD, Y. Use of ozone for the treatment of a combined urban and industrial effluent: a case history. **Ozone Sci. Eng.**, v.17, p. 345-354, 1995.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3rd ed., New York: McGraw-Hill, 1980.

TSENG, R.; WU, C. F.; JUANG, S. R. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. **Carbon**, v. 41, p. 487-495, 2003.

TZITZI, M.; VAYENAS, D. V.; LYBERATOS, G. Pretreatment of textile industry wastewater with ozone. **Wat. Sci. Tech.**, v. 29, n. 9, p. 151-160, 1994.

U.S. Army Corps of Engineers. **Wilmington District News**, v. 21, n. 8, 2001.

WANG, S.; ZHU, Z. H.; COOMES, A.; HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 440–446, 2005.

WIGMANS, T. Industrial Aspects of Production and use of Activated Carbons. **Carbon**, v. 27, n. 1, p. 13-22, 1989.

ZHOU, H.; SMITH, D. W. Process parameter development for ozonation of kraft pulp mill effluents. **Wat. Sci. Tech.**, v. 35, n. 2-3, p. 251-25, 1997.

ANEXOS

ANEXO I

Análise de Fenol pelo Método Fotométrico Direto

Equipamentos:

- Espectrofotômetro, absorção em 500 nm;
- pHmetro.

Reagentes:

- Fenol (C_6H_5OH);
- Hidróxido de amônio (NH_4OH);
- Fosfato de Potássio Monobásico anidro (KH_2PO_4);
- Fosfato Dipotássico anidro (K_2HPO_4);
- 4-aminoantipirina ($C_{11}H_{13}N_3O$);
- Ferricianeto de Potássio ($K_3Fe(CN)_6$);

Procedimento:

Preparo das soluções:

- Solução de 4-aminoantipirina: Dissolver 2,0 g de 4-aminoantipirina em água destilada e completar para 100 mL. Preparar diariamente.
- Solução de hidróxido de amônio 0,5 N: Diluir 35 mL de NH_4OH concentrado em 1,0 L de água destilada.
- Solução Tampão de Fosfato: Dissolver 104,5 g de K_2HPO_4 e 72,3 g de KH_2PO_4 em água destilada e completar para 1,0 L. O pH deve ser 6,8.
- Solução de Ferricianeto de Potássio: Dissolver 8,0 g de $K_3Fe(CN)_6$ em água destilada e completar para 100 mL. Filtrar se necessário. Armazenar em um frasco de vidro marrom. Preparar a solução semanalmente.

Para a construção da curva padrão do método aplicado, foram preparadas soluções de fenol com concentração de 1000 ppm em água destilada. A partir desta solução, foram

realizadas diluições para se obter os padrões com concentrações de 1 a 5 ppm. O branco da reação consistia somente em água destilada.

Tratar 5 mL da amostra, o branco, e a curva padrão como segue: Adicionar 50 μL de da solução de NH_4OH 0,5 N, e ajustar o pH imediatamente para $7,9 \pm 1$ com KH_2PO_4 . Adicionar 50 μL de solução de 4-aminoantipirina e misturar bem. Em seguida adicionar 50 μL mL de solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, e misturar bem.

Depois de 15 min, transferir para as células e fazer a leitura da absorbância das amostras, da curva padrão e do branco em 500 nm.

ANEXO II

Determinação de Ozônio Residual pelo Método Colorimétrico Índigo

Equipamento

- Espectrofotômetro, absorção em 600 ± 5 nm.

Reagentes:

- Trissulfonato índigo de potássio ($C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$, comercialmente disponível com pureza acima de 80-85%);
- Dihidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4);
- Ácido Fosfórico concentrado (H_3PO_4);

Procedimento:

Preparo das soluções:

- Solução índigo estoque: Adicionar 1,0 mL de ácido fosfórico concentrado em 500 mL de água destilada em um balão volumétrico de 1,0 L. Com agitação adicionar 770 mg de trissulfonato índigo de potássio e completar até a marca com água destilada. Uma diluição de 1:100 apresenta uma absorbância de $0,20 \pm 0,010$ cm a 600 nm. A solução estoque é estável até 4 semanas, quando armazenada no escuro.
- Reagente índigo: Proceder da mesma maneira que para o reagente índigo I, mas adicionar 100 mL da solução índigo estoque em vez de 20 mL.

Adicionar 1 mL do reagente índigo em dois tubos de ensaio. Em um, completar com 9 mL de água destilada (branco) e, no outro, completar com 9 mL da amostra. Medir a absorbância em 600 nm, assim que possível.

Cálculos:

$$mg\ O_3 / L = \frac{10 \times \Delta A}{f \times b \times V}$$

onde:

ΔA = diferença de absorbância entre amostra e o branco;

b = comprimento do trajeto da célula, cm;

V = volume da amostra, mL (normalmente 90 mL);

$f = 0,42 \pm 0,01$ / cm/ mg O₃/L.

ANEXO III

Determinação da concentração de Ozônio no gás pelo Método Iodométrico

Reagentes:

- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 2 N: Diluir 56 mL de H_2SO_4 conc. para 1 L;
- Iodeto de Potássio (KI): Dissolver 20 g de KI em 800 mL de água destilada em balão volumétrico de 1,0 L e completar o volume com água destilada;
- Solução de Tiosulfato de Sódio Padronizada ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,1 N

Preparo da solução padrão:

Pesar 25 g de tiosulfato de sódio pentahidratado P.A. e transferir para o balão volumétrico de 1000 mL, com água recentemente fervida e resfriada; completar o volume e acondicionar em frasco âmbar.

Fatoração:

Pesar cerca de 0,15 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) P.A., padrão primário, previamente seco em estufa a 140-150°C durante 1 hora e transferir para erlenmeyer de 500 mL com rolha esmerilhada. Lavar as paredes do frasco com água fria, previamente fervida e completar o volume para 100 mL. Adicionar 5 g de iodeto de potássio (KI) P.A., agitar até dissolver e adicionar 5 mL de ácido clorídrico (HCl) 6 N. Tampar o frasco e agitar. Deixar em repouso por 5 minutos, fechado e em ausência de luz. Adicionar mais 100 mL de água fria, recentemente fervida, lavando cuidadosamente as paredes do frasco e titular o iodo liberado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até a coloração amarelo claro. Adicionar 2 mL de solução de amido ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n a 1 % (m/v) e continuar a titulação até a coloração mudar de azul esverdeado para verde pálido.

Calcular o fator de correção usando, no mínimo, através da média de três determinações.

Cálculos:

$$\text{Fator de correção} = \frac{m}{0,049 \times V \times N}$$

onde:

m = massa de dicromato de potássio, em gramas;

V = volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação, em mL;

N = normalidade esperada da solução.

Procedimento:

Para determinar a produção de ozônio do gerador, borbular gás ozônio em dois erlenmeyers (A e B) sucessivamente contendo 200 mL de KI 2% por 10 min. Cuidadosamente adicionar 10 mL de H₂SO₄ 2 N e titular com solução padronizada de Na₂S₂O₃.5H₂O 0,1 N até a cor amarela quase desaparecer. Em seguida adicionar de 1 a 2 mL de solução indicadora de amido, continuar titulando até desaparecer a cor azul.

Cálculo:

$$\text{Dose de Ozônio} = \frac{(A + B) \times N \times 24}{T}$$

onde:

A = mL de solução padronizada de Na₂S₂O₃.5H₂O 0,1 N gasto no erlenmeyer A;

B = mL de solução padronizada de Na₂S₂O₃.5H₂O 0,1 N gasto no erlenmeyer B;

N = normalidade do Na₂S₂O₃ (corrigida);

T = tempo de ozonização, em min.